

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/085168 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 55/07, 59/01, 59/08, 59/255, 59/265, 65/03, C09B 67/02, C08K 3/30, 9/00, C08L 101/00, C09K 3/00, B01J 20/08
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003831
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 1 日 (01.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-062549 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和化学工業株式会社 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒761-0113 香川県 高松市 屋島西町 3 0 5 Kagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 王 興東 (WANG, Xing Dong) [CN/JP]; 〒762-0012 香川県 坂出市 林田町4285 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP). 岡田 彰 (OKADA, Akira) [JP/JP]; 〒762-0012 香川県 坂出市 林田町4285 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PARTICLES OF ALUMINUM SALT HYDROXIDE CONTAINING ORGANIC ACID ANION, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子、その製造方法およびその利用

(57) Abstract: Particles of aluminum salt hydroxide containing an organic acid anion represented by the general formula (1):  $M_a[Al_{1-x}M'_x]_bA_zB_y(OH)_n \cdot mH_2O$  (1) [wherein M represents at least one cation selected from the group consisting of  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  and  $H_3O^+$ ,  $M'$  represents at least one metal cation selected from the group consisting of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Ti^{4+}$ , A represents at least one organic acid anion, B represents at least one inorganic acid anion, and a, b, m, n, x, y and z satisfy  $0.7 \leq a \leq 1.35$ ,  $2.7 \leq b \leq 3.3$ ,  $0 \leq m \leq 5$ ,  $4 \leq n \leq 7$ ,  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $1.7 \leq y \leq 2.4$ , and  $0.001 \leq z \leq 0.5$ ]. The above particles have the form of a particle, one pair, a rectangular parallelepiped, a disk (a go stone), a hexagonal plate, a rice grain or a cylinder, and have a uniform particle diameter.

(57) 要約: 下記一般式(I)で表わされる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。 $M_a[Al_{1-x}M'_x]_bA_zB_y(OH)_n \cdot mH_2O$ (ただし、式中Mは $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ および $H_3O^+$ なる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオン、 $M'$ は、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ および $Ti^{4+}$ なる群から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオン、Aは少なくとも1種の有機酸アニオン、Bは少なくとも1種の無機酸アニオンを表わし、式中a、b、m、n、x、yおよびzは、 $0.7 \leq a \leq 1.35$ 、 $2.7 \leq b \leq 3.3$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $4 \leq n \leq 7$ 、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $1.7 \leq y \leq 2.4$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.5$ とする。)前記粒子は、粒子の形状が粒状、一対状、直方体状、円盤状(碁石状)、六角板状、米粒状または円柱状であり、かつ均一な粒子径を有している。



WO 2005/085168 A1

## 明 細 書

有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子、その製造方法およびその利用

5

## 技術分野

本発明は、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子、その製造方法およびその利用に関する。すなわち、種々の分野、例えば、建設、食品、農業、半導体、電子写真、医療、化粧品、化学、樹脂、  
10 繊維、ゴムまたはその他工業分野に使用することができる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、微小かつ均一な粒子径を持つ球状、一対状、直方体状、円盤状（碁石状）、六角板状、米粒状または円柱状の、吸湿性が少なく樹脂、ゴム等への添加性に優れた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子、その製造方法およびその利用に関する。  
15

## 背景技術

アルナイト類化合物の代表物はアルナイト(alunite)である。天然物は、明ばん石として熱鉱床および活火山、温泉によって形成した酸性腐食された地区に存在する。合成アルナイトは、吸着剤、  
20 樹脂への添加剤、充填剤、各種担体として工業利用されている。合成法は以下に示すものが知られている。

文献1には硫酸アルミニウム( $Al_2(SO_4)_3$ )、硫酸カリウム( $K_2SO_4$ )、硫酸ナトリウム( $Na_2SO_4$ )を一定比で混合し、  
25 大気圧下で48時間ホットプレート付マグネチックスターラーで100℃に保って攪拌を続け、明ばん石を合成する方法が記載されている。

文献2には硫酸アルミニウム( $Al_2(SO_4)_3$ )水溶液に硫酸カリウム( $K_2SO_4$ )および水酸化カリウム(KOH)を加えて、K/

A l 比を 5、p H を 3. 7 とし、3 時間沸騰還流させて、2 0 0 ~ 2 4 0 m<sup>2</sup> / g の比表面積を有するアルナイトを生成させる方法が記載されている。この方法で生成したアルナイトは多孔性を持つ薄片状の集合体で、1 5 乃至 3 0 Å 程度の幅のスリット状細孔があり、水吸着能がシリカゲルに匹敵し、S O<sub>2</sub>、N O 吸着能が高く、又、酸性染料をもよく吸着することが報告されている。

文献 1 ; 河野等、鉱物学雑誌第 2 0 巻第 1・2 号 P 1 3 ~ 2 3

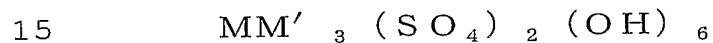
1 9 9 1 年 1・4 月

文献 2 ; 井上等、日本化学会誌 1 9 8 5 ( 2 ) P 1 5 6 ~ 1

1 0 6 2

アルナイト類化合物を吸着剤として工業的に利用するために、安価にしかも収率良く製造する方法としては、下記文献 3、文献 4 および文献 5 が知られている。

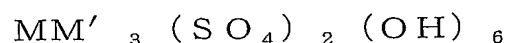
文献 3 (特開昭 6 4 - 1 1 6 3 7 号公報) には式



(M は 1 価陽イオンを表わし、M' は A l または、A l と F e ( III ) の組み合わせを表わす)

で表わされ、2 8 0 m<sup>2</sup> / g 以上の B E T 比表面積を有し、細孔径 1 0 ~ 3 0 0 Å の範囲内における細孔容積が 0. 0 5 m l / g 以上であるアルナイト型吸着剤について記載されている。その合成については、硫酸アルミニウムまたは、硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄の組み合わせと硫酸アルカリとを、水酸化アルカリが添加された水性溶媒中で加熱反応させる際、反応開始から反応液の p H を 4. 0 ~ 4. 4 に維持し、反応過程においても反応液の p H が 3. 8 を下らないように維持して、比表面積の増大したアルナイト型層状化合物を晶出させる方法が記載されている。

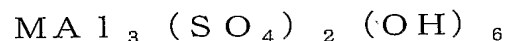
文献 4 (特開昭 6 4 - 1 1 6 3 8 号公報) には式



(Mは1価カチオンを表わし、M'はAlまたはFe(III)を表わす)

で表わされる化学構造とアルナイト型またはジャロサイト型の結晶構造を有する層状化合物と、層状化合物に対して5～80重量%の非晶質シリカないし非晶質シリカアルミナとの均質組成物からなり、300 m<sup>2</sup>/g以上のBET比表面積と0.1 ml/g以上の細孔容積とを有する吸着剤組成物について記載されている。さらに、その製造方法については、出発原料および反応におけるpHの値によってそれぞれアルナイト型およびジャロサイト型の層状化合物を晶出させることができることが記載されている。

文献5(特開2000-7326号公報)には式



(Mは1価アルカリ金属またはアンモニウム基を表わす)

で表わされ、コールター法による体積基準の累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒子径をそれぞれD<sub>25</sub>およびD<sub>75</sub>として

$$1.2 \leq D_{75} / D_{25} \leq 2$$

であるような、化学組成、アルナイトとは異なるX線回折像、5%水性サスペンションのpH、BET比表面積および吸湿量によって特定される、個々の粒子が独立した紡錘状ないし球状のアルカリアルミニウム塩水酸化物について記載されている。ここでは、さらに粒子の嵩比重、体積規準のメジアン径、粒度分布のシャープ度、アスペクト比、屈折率、磨耗度などのパラメータが樹脂への配合性において最適であるようなアルカリアルミニウム塩水酸化物が提案されている。製造方法については、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウムおよび水酸化アルミニウムを水熱処理することが記載されている。また、粒子形状を球状および紡錘状のどちらかにコントロールする方法についても示唆されている。

一方文献6（特開平6-122519号公報）には、球状を呈し、平均粒子径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、比表面積BET値が $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ で、嵩密度が $0.7 \sim 1.1 \text{g}/\text{ml}$ である、式



- 5 で表される「ジャロサイト粒子（非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末）」の合成方法が開示されている。ここでは、「硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属またはアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液との混合液に酸素含有ガスを通気して $45^\circ\text{C}$ を超え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行うことよりジャロサイト粒子を生成させる」という反応母液の繰り返
- 10 し利用が提案されている。

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

- 合成アルナイト化合物は樹脂、ゴム等への添加剤、充填剤、臭気成分の吸着剤あるいは染料等の担体等として利用しうることが、前記文
- 15 献2および文献3～5に提案されている。一般に、樹脂、ゴム等への添加剤または充填剤の配合に際しては、吸湿性が小さく、耐酸性があり、添加剤の分散性を良くして、引張り強度など機械的特性の低下を極力抑えるべきであることは勿論、用途によっては透明性（粒子径が
- 20 小さいほど全光線透過率が大きく、HAZEが小さくなる）や、最密充填のために一定の粒子形状および粒子径均一性（粒度分布のシャープさ）を要求されることが少なくない。また、樹脂に混練する際に、フィルターが目詰まりが少なく、その後混練したものを微細な繊維等に加工する際の加工性を良くするためには、粒子径が均一であること
- 25 が要求される。これらの要求を満たすためには、樹脂への分散性を低下させることなく粒子径を小さくし、なおかつ粒子形状および粒子径均一性を確保することが要望される。以上のような要求は相互に矛盾するもので、機械的特性や透明性を向上させる目的で粒子径を小さく

すると二次凝集が発生し易いため樹脂、ゴム等への分散性が低下し、  
かえって機械的特性や透明性の低下をまねくという問題がある。前記  
文献 2 に記載された組成物は吸湿性が高過ぎるため、樹脂、ゴム等へ  
の添加剤としては使用できない。前記文献 3、4 および 6 には、粒子  
5 形状、粒子径均一性およびこれら特性を確保する方法に関して開示さ  
れておらず、樹脂への配合性すなわち分散性または引張り強度など機  
械的特性の維持性については不明である。一方、前記文献 5 において  
は、反応における pH コントロールにより粒子形状を球状および紡錘  
状のどちらかにコントロールする方法が示唆されているが、この方法  
10 は、未完成である上、反応の際一定時間おきに pH を測定しながら pH  
調整剤としての水酸化アルカリを添加しなければならないという、  
特に高温での加熱反応を伴う場合に非実用的かつ非経済的な方法であ  
る。さらに、重要なパラメータである粒子径および粒度分布のコント  
ロール方法にまでは言及されていない。同文献 5 に開示された定形粒  
15 子においては、粒子径の均一性を表わす  $D_{2.5}/D_{7.5}$  の値が 1.45  
を超えることが示す様に粒子径のばらつきが比較的大きく、その上現  
実に得られた平均粒子径は約  $2\text{ }\mu\text{m}$  以上のものである。

一方、吸着剤、担体として使用するためには、吸水性ができる限り  
小さくなければならない。この点において、前記文献 2 に記載された  
20 組成物は吸湿性が高過ぎるため、相対湿度の高い環境下ではガス吸着  
能が低下する。また、工業用の吸着剤、担体は強酸環境下で使用され  
ることが多く、耐酸性であることが要求される。従って強酸環境下で  
吸着・担持に関わる結晶構造変化ができる限り少ないことが必要とさ  
れる。しかしながら、耐酸性については前記文献 3～6 のいずれにも  
25 全く記載がない。

本発明の第 1 の目的は、均一な粒子形状および均一な粒子径を有す  
る有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を提供すること  
にある。本発明の第 2 の目的は、従来知られていない新規な形状を呈す

る有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を提供することにある。本発明の第3の目的は、アルカリ物質などの吸着性に優れ、強酸環境下においてもその機能を失うことなく、樹脂・ゴム等への分散性および成形性が良好であり、高密度で配合しても該樹脂・ゴムなどの物理的特性を低下させることがなく、塗料等へ添加してもその流動性を低下させることのない等種々の優れた特性を有する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を提供することにある。本発明の第4の目的は、所望する粒子形状を有しかつ均一な粒子径を有する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法を提供することにある。本発明の第5の目的は、前記有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を利用した吸着剤、紫外線吸収剤および樹脂組成物を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らは、前記文献5において開示されているように、硫酸アルミニウムと触媒としての硫酸ナトリウムの混合溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加し、加熱反応させる公知のアルナイト類化合物粒子の合成方法において、前記混合溶液に蓚酸 ( $C_2H_2O_4$ ) を加えることにより、従来にはなかった粒子径均一性を示す、直方体状の形状を有する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を合成できるという予想外の結果を得た。

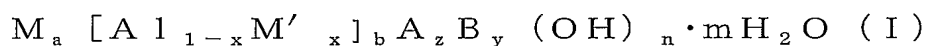
また、本発明者らは硫酸アルミニウム、硫酸カリウムおよび蓚酸の混合溶液に、水酸化カリウムを加えることにより、平滑な粒子表面を有し、粒子径均一性が極めて高い球状の形状を有する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を合成できることを見出した。

本発明者らは上記知見を端緒として多くの実験にもとづいて研究を進展させた結果、三価金属の硫酸塩と触媒としての一価陽イオンの硫酸塩の混合溶液に、該一価陽イオンを含む水酸化アルカリの水溶液を

添加し、加熱反応させるアルミニウム塩水酸化物粒子の公知の合成方法において、前記混合溶液に一定量の有機酸を加えることにより、従来の方法では得られなかった種々の形状を有しかつ粒子径均一性を有する下記式（I）で表わされる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を合成することができることを見出した。

また、添加する水酸化アルカリあるいは特に有機酸または有機酸塩の種類を変えることにより、用途に応じた所望の粒子径および粒子形状を有する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得ることができることを見出した。具体的には、粒子形状が球状のみならず、  
 10 一対状、直方体状、円盤状（碁石状）、米粒状または円柱状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得ることができる。本発明者らの知る限り、有機酸アニオンを含有するアルミニウム塩水酸化物粒子、すなわち有機酸とアルナイト型化合物の複合体粒子は新規である。

15 本発明において、新規な有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、下記式（I）で表わされる。



式中、Mは $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ および $H_3O^+$ なる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。一方、 $M'$ は少なくとも1種の $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ および  
 20  $Ti^{4+}$ なる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。

Aは少なくとも1種の有機酸アニオンであり、好ましくは、有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸に基づくアニオン群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは炭素数1～15を有する有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸に基づくアニオン群から選  
 25 ばれる少なくとも1種である。Aはさらに好ましくは炭素数1～15（特に2～10）を有しかつ、カルボキシル基を1～4個（好ましくは1または2個）有する有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸



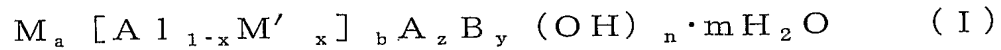
に基づくアニオン群から選ばれる少なくとも1種であり、特に好ましくは蔞酸イオン、クエン酸イオン、リンゴ酸イオンおよび酒石酸イオン、グリセリン酸イオン、没食子酸イオンおよび乳酸イオンから選ばれる少なくとも1種である。

- 5 Bは少なくとも1種の無機酸アニオンであればよいが、好ましくは、四面体構造をとる無機酸アニオン群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、リン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^{1-}$ ) およびケイ酸イオン ( $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{HSi}_2\text{O}_5^-$  など) なる群から選ばれる少なくとも1種である。
- 10 あり、さらに好ましくは硫酸イオン、リン酸イオンおよびケイ酸イオンから選ばれる少なくとも1種である。最も好ましいのは硫酸イオンである。

- また、式中  $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は、 $0.7 \leq a \leq 1.35$ 、 $2.7 \leq b \leq 3.3$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $4 \leq n \leq 7$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $1.7 \leq y \leq 2.4$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.5$  の範囲であればよいが、好ましい範囲は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $2.8 \leq b \leq 3.2$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 、 $5 \leq n \leq 6.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.8 \leq y \leq 2.2$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$  であり、より好ましい範囲は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $2.8 \leq b \leq 3.2$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 、 $5 \leq n \leq 6.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.8 \leq y \leq 2.2$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$  であり、さらに好ましい範囲は  $3.6 \leq a + b \leq 4.4$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 、 $5 \leq n \leq 6.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.7 \leq y + z \leq 2.4$  であり、特に好ましい範囲は  $3.6 \leq a + b \leq 4.4$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 、 $5 \leq n \leq 6.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.8 \leq y + z \leq 2.2$  であり、最も好ましい範囲は  $3.6 \leq a + b \leq 4.4$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $7.5 \leq y + n \leq 8.5$  である。
- 25

かくして本発明によれば、下記有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子、その製造方法および利用が提供される。

(1) 下記一般式 (I) で表わされる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。



(ただし、式中Mは $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ および $H_3O^+$ なる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオン、 $M'$ は、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ および $Ti^{4+}$ なる群から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオン、Aは少なくとも1種の有機酸アニオン、Bは少なくとも1種の無機酸アニオンを表わし、式中a、b、m、n、x、yおよびzは、 $0.7 \leq a \leq 1.35$ 、 $2.7 \leq b \leq 3.3$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $4 \leq n \leq 7$ 、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $1.7 \leq y \leq 2.4$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.5$ とする。)

(2) 上記 (I) 式で表わされ、式中aが、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(3) 上記 (I) 式で表わされ、式中bが、 $2.8 \leq b \leq 3.2$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(4) 上記 (I) 式で表わされ、式中mが、 $0 \leq m \leq 2$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(5) 上記 (I) 式で表わされ、式中nが、 $5 \leq n \leq 6.5$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(6) 上記 (I) 式で表わされ、式中xが、 $0 \leq x \leq 0.3$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(7) 上記 (I) 式で表わされ、式中yが、 $1.8 \leq y \leq 2.2$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アル

ミニウム塩水酸化物粒子。

(8) 上記 (I) 式で表わされ、式中  $z$  が、 $0.01 \leq z \leq 0.4$  であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

- 5 (9) 上記 (I) 式における有機酸アニオン (A) が、有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸に基づくアニオン群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

- 10 (10) 上記 (I) 式における有機酸アニオン (A) が、炭素数1～15を有する有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸に基づくアニオン群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

- 15 (11) 上記 (I) 式における無機酸アニオン (B) が、硫酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオンおよびケイ酸イオンなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

- (12) 上記 (I) 式における無機酸アニオン (B) が、硫酸イオン、あるいは硫酸イオンおよびリン酸イオンであることを特徴とする前記  
20 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(13) レーザー回折法によって測定される、累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒子径をそれぞれ  $D_{25}$  および  $D_{75}$  として、 $1 < D_{75}/D_{25} < 1.8$  を満足することを特徴とする前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

- 25 (14) 粒子の形状が粒状、一対状、直方体状、円盤状 (碁石状)、六角板状、米粒状または円柱状である前記 (1) に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(15) 平均粒子径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲にある前記 (1) に記

載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(16) 前記(1)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を300℃以上1,000℃以下で焼成した焼成物。

(17) Cu、Zn、Ni、Sn、Zr、FeおよびTiなる群から  
5 選ばれる少なくとも1種の金属塩の加水分解物を表面に担持してなる  
前記(1)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

(18) 高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル類、  
カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステル類よりな  
る群から選ばれた少なくとも1種の表面処理剤により表面処理され  
10 た前記(1)に記載のアルナイト型化合物粒子。

(19)  $Al^{3+}$ 単独または $Al^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ および $Ti^{4+}$ なる群(第1群)から選ば  
れる少なくとも1種の陽イオンの無機塩と $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ および  
 $H_3O^+$ なる群(第2群)から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩また  
15 は硝酸塩を含む混合溶液に、第2群から選ばれた水酸化アルカリ溶液  
を添加して加熱反応させる際に、該加熱反応を有機酸または有機酸塩  
の存在下において行わせることを特徴とする有機酸アニオン含有アル  
ミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

(20) 前記の無機塩が硫酸アルミニウムである前記(19)に記載  
20 の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

(21) 有機酸が、有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸も  
しくはこれらの塩から選ばれる少なくとも1種である(19)に記載  
の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

(22) 有機酸が、炭素数1~15の有機カルボン酸または有機オ  
キシカルボン酸もしくはこれらの塩から選ばれる少なくとも1種で  
25 ある前記(19)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸  
化物粒子の製造方法。

(23) 無機酸塩が硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩およびケイ酸塩なる群

から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記(19)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

(24) 90～250℃において加熱反応させることを特徴とする前記(19)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

(25) 前記(1)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする樹脂添加剤。

(26) 前記(25)に記載の樹脂添加剤を含む樹脂組成物。

(27) 前記(1)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする吸着剤組成物。

(28) 前記(1)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする染料担持体。

(29) 前記(1)に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする紫外線吸収剤。

15

#### 図面の簡単な説明

図1は実施例1-Aにかかる球状粒子のSEM写真である。

図2は実施例1-Bにかかる円盤状粒子のSEM写真である。

図3は実施例1-Cにかかる一対状粒子のSEM写真である。

図4は実施例1-Dにかかる球状粒子のSEM写真である。

図5は実施例1-Eにかかる直方体状粒子のSEM写真である。

図6は実施例1-Fにかかる六角板状粒子のSEM写真である。

図7は実施例1-Jにかかる米粒状粒子のSEM写真である。

図8は実施例1-Oにかかる円柱状粒子のSEM写真である。

図9は実施例1-Pにかかる直方体状粒子のSEM写真である。

図10は実施例1-Wにかかる球状粒子のSEM写真である。

図11は実施例1-Nにかかる球状粒子のSEM写真である。

図12は実施例1-Aにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩

25

水酸化物粒子の粒度分布図である。横軸が粒子径、左側縦軸が度数（%：トータル数に対する比率で、棒で表記）であり、右側縦軸が累積度数（%：トータル数に対する比率で折れ線表記）である。

図13は実施例1-Bにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒度分布図である。

図14は実施例1-Cにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒度分布図である。

図15は実施例1-Dにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒度分布図である。

10 図16は実施例1-Vにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒度分布図である。

図17は実施例4-Aにかかる、硝酸溶液中における、溶液温度と浸漬した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子からのA1溶出濃度の関係を表わすグラフである。

15 図18は実施例4-Aにかかる、硝酸溶液中における、溶液温度と浸漬した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子からのS O<sub>4</sub>溶出濃度の関係を表わすグラフである。

図19は実施例4-Lにかかる、硫酸溶液中における、溶液温度と浸漬した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子からのS O<sub>4</sub>溶出濃度の関係を表わすグラフである。

図20および図21は実施例9にかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子のIRスペクトルである。横軸が波数（cm<sup>-1</sup>）、縦軸が反射率（%）である。

図22は実施例10-Aにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の紫外～可視光の反射スペクトルである。横軸が波長（nm）、縦軸が反射率（%）である。

図23は実施例10-Bにかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の紫外～可視光の反射スペクトルである。

図 2 4 は実施例 1 0 - C にかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の紫外～可視光の反射スペクトルである。

図 2 5 は実施例 1 3 - A にかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を添加した低密度ポリエチレンフィルムの光透過スペクトルである。

図 2 6 および図 2 7 は実施例 1 1 にかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の示差熱分析図である。横軸が波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、縦軸が重量 (%) である。

図 2 8 ～図 3 2 は実施例 1 4 にかかる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の X 線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子についてさらに詳細に説明する。

アルミニウム塩水酸化物粒子の形状に関して、従来文献 5 に記載されているように、紡錘状ないし球状のものが知られていたが、本発明によれば粒度分布度 ( $D_{75}/D_{25}$ ) が一層シャープな、すなわち粒子径が均一な球状、円盤状（碁石状）、一対状、直方体状、六角板状、米粒状または円柱状等の新しい粒子形を有する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子が提供された。本発明のこれら新しい形状の粒子は、形状の均一性が良好である点（形状が揃っている点）に特徴を有している。その上本発明の粒子は、形状に関係なく、また、粒子径が小さいにも拘わらず、凝集性が小さく分散性にも優れている。本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の前記した粒子形状の特徴は、添付した図 1 ～ 1 1 から認識することができる。

図 1 ～ 1 1 は本発明の実施例により得られた代表的粒子の SEM 写

真である。球形粒子は図1、4、10および11に示され、円盤状粒子は図2に示され、一対状粒子は図3に示され、直方体粒子は図5および図9に示され、六角板状粒子は図6に示され、米粒状粒子は図7に示され、円柱状粒子は図8に示されている。

- 5 図1～11のSEM写真は実施例により得られた粒子の代表的な例である。本発明の粒子の形状は約1万倍乃至約2万倍に拡大されたSEM写真に基づいて観察される。図1～11から理解されるように、本発明の粒子は、各々の写真において粒子の形状が均一で大きさが揃っていることおよび凝集が少なく単分散状を呈することが特徴的である。
- 10 図1～11から理解されるように、本発明の粒子は、各々の写真において粒子の形状が均一で大きさが揃っていることおよび凝集が少なく単分散状を呈することが特徴的である。また粒子径が比較的小さいことも特徴の1つである。

図1～11に基づいて本発明の粒子の形状について説明すると、球形粒子は図1、4、10および11に示され、図1、4および11の粒子はほぼ真球状のものである。図4の球形粒子は表面が平滑であるが、図1、10および11の球形粒子は表面に小さな凹凸を有しているかあるいはしわ（皺）を有している。円盤状粒子は図2に示され、この形状は表と裏がほぼ対象であり、ドーム形であって、基石にも似ている。図2の円盤状粒子は表面が平滑である。

15 図2の円盤状粒子は表面が平滑である。

図3には一対状粒子が示されている。この粒子の特徴は、底面が平板でその反対面がドーム形の円盤粒子の2つが底面を対称面として一対状の形状を有していることであり、その2つの粒子の重なり合う周囲の間隙には空間が存在している。また重なり合う中心部は2つの円盤を接合しているアルミニウム塩水酸化物が存在している。この一対状粒子は、一見ハンバーガーに似ている。

20 図3には一対状粒子が示されている。この粒子の特徴は、底面が平板でその反対面がドーム形の円盤粒子の2つが底面を対称面として一対状の形状を有していることであり、その2つの粒子の重なり合う周囲の間隙には空間が存在している。また重なり合う中心部は2つの円盤を接合しているアルミニウム塩水酸化物が存在している。この一対状粒子は、一見ハンバーガーに似ている。

図5には直方体状粒子の一例が示され、この図5の粒子は、正六面体に近い直方体であって表面が平滑である。図9には直方体状粒子の他の例が示され、この図9の粒子は、八面体状粒子とも言うことができるかもしれない。図6には六角板状粒子が示され、この六角板状粒子は六つの辺で形成された六面体の表面を有する板状のものである。

25 図5には直方体状粒子の一例が示され、この図5の粒子は、正六面体に近い直方体であって表面が平滑である。図9には直方体状粒子の他の例が示され、この図9の粒子は、八面体状粒子とも言うことができるかもしれない。図6には六角板状粒子が示され、この六角板状粒子は六つの辺で形成された六面体の表面を有する板状のものである。



この六つの辺は同じ長さであることを要せず、また2つの辺の接点は丸味を有していてもよい。

米粒状粒子は、図7に示されている。この米粒状粒子は、投影した形が楕円形で長さ方向の直角断面がほぼ円形の形状をしている。図7  
5 の粒子は、表面に小さなしわ（皺）を有している。円柱状粒子の一例は図8に示されている。この円柱状粒子は、大略酒樽状（またはワイン樽状）のように中間部分が膨らんだものでよく、また断面がほぼ円形の筒状のものでもよい。図8の粒子は表面に多数の凹凸を有している。

10 以上図1～11の写真から理解されるように本発明の粒子は各々の写真において、粒子形状が揃っており、その大きさが均一でありかつ分散性がよい点に特徴を有している。前記した各粒子の形状は、それぞれ区分するために分類して表現したものであり、若干の変形や少割合の他の粒子の混合があっても差支えない。また粒子の表面における  
15 平滑性、微小凹凸の存在または小さいしわ（皺）の存在は、特に限定されるものではなく、存在してもしなくてもよい。

粒子の形状を特定する尺度の一つに、粉体工業分野において従来から用いられてきたW a d e l lの円形度および球形度がある。

W a d e l lの球形度  $s$  は、

20  $s = (\text{粒子と等体積の球の表面積}) / (\text{粒子の表面積})$

で定義され、 $s$  が1に近い程真球に近い。

W a d e l lの円形度  $c$  は、

$c = (\text{粒子の投影面積と等面積円の周長}) / (\text{粒子の投影面の周長})$

で表わされ、 $c$  が1に近い程、真円に近い。

25 本発明において粒子の形状が球状であるとは、図1、4、10および11に示されるようなボール様の形状であればよく、前記W a d e l lの球形度  $s$  が  $0.95 \leq s \leq 1$  であることが好ましい。

本発明において粒子の形状が円盤状（碁石状）であるとは、図2に

示すように短径を回転軸とした回転楕円形状の形状である。具体的には、回転軸の方向から見た粒子の投影像に関して、W a d e l l の円形度  $c$  が、 $0.95 \leq c \leq 1$  であって、断面である楕円の（短径／長径）の比率  $a$  が  $0.05 \leq a \leq 0.5$  であることが好ましい。

- 5 本発明において粒子の形状が一对状であるとは、図3に示すように半球状の粒子（平面を介して）が2個重なり合うような形状で対を形成した粒子である。そして、一对状粒子は、2個の半球状粒子の重なり合う面の周縁に、隙間（溝）が存在している。一对状粒子の短径／長径の比率  $t$  は  $0.1 < t < 0.5$  であり、（該半球の合わせ目の隙間幅）／短径の比率  $u$  が、 $0.05 < u < 0.5$  であることが好ましい。

- 10 本発明において粒子の形状が直方体状であるとは、図5および図9に示すような六面体（正六面体を含む）または八面体に類似する形状であり、前記W a d e l l の球形度  $s$  が  $0.5 \leq s \leq 0.8$  であることが好ましい。

- 15 本発明において粒子の形状が六角板状であるとは、図6に示すような扁平な六角柱様の形状であり、上面または下面方向から見た粒子の投影像に関して、W a d e l l の円形度  $c$  が、 $0.95 \leq c < 0.99$  であって、厚さ／（正六角形の対角線長さ）の比率  $b$  が  $0.05 \leq b \leq 0.5$  であることが好ましい。

- 20 本発明において粒子の形状が米粒状であるとは、図7に示すような長軸を回転軸とした回転楕円体状であり、楕円の（短径／長径）の比率  $a$  が  $0.1 \leq a \leq 0.5$  であり、前記W a d e l l の球形度  $s$  が  $0.4 \leq s \leq 0.75$  であることが好ましい。

- 25 本発明において粒子の形状が円柱状であるとは、円柱を含み、円柱の高さ方向の中心部の半径が上面および下面の半径の  $1.0 \sim 1.2$  倍までの形状をいい、上面および下面の投影像に関して、W a d e l l の円形度  $c$  が、 $0.95 \leq c < 0.99$  であって、高さ／（上面ま

たは下面の直径)の値 $b$ が $1.5 \leq b \leq 3$ であることが好ましい。このような形状は図8に示されている。

本発明によれば、上記のように、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、用途や目的に応じて球状、円盤状(碁石状)、一  
5 対状、直方体状、六角板状、米粒状または円柱状などの種々の形状を提供でき、かつ粒子径をコントロールできる。すなわち、形状に関しては、アンチブロッキング剤として添加する場合には球状、半導体のエポキシ封止剤用充填材としては直方体状、円盤状(碁石状)、球状、  
10 状(碁石状)等、最適な形状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を提供することが可能である。一方粒子径に関しても、用途および必要な充填率に応じて最適な粒子径の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を提供することが可能である。また、最密充填を実現するために、平均粒子径の異なる2種類の有機酸アニオン  
15 含有アルミニウム塩水酸化物粒子を混合して用いることも可能である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、平均2次粒子径がレーザー回折法によって測定された値で $0.1 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。最も好適には $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ 殊に $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

20 本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、好適な態様では $0.5 \mu\text{m}$ 以下殊に $2 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子径であっても凝集性が小さく、従来公知のアルミニウム塩水酸化物粒子に比べて、樹脂に充填したときの分散性に優れる。したがって、粒子径を可視光波長( $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ )の $1/2$ 以下の粒子径に形成させ、粒子形  
25 状と組成を最適化することにより屈折率を樹脂と同等の値に設定すれば、ヘイズが小さく、透明性が非常に良好な樹脂組成物を提供することもできる。

本発明によって提供される有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸

化物粒子は、粒子径が比較的小さいにもかかわらず、二次凝集が殆どなく均一な粒子径を保つ。粒子径均一性の評価方法としては、横軸に粒子径、縦軸に累積度数をとり、全粒子個数に対し、粒子径の大きいものから累積度数が25%になる粒子径を $D_{25}$ 、75%になる粒子径を $D_{75}$ とし、比の値 $D_{75}/D_{25}$ によって粒度分布の広がりを表わす方法が良く用いられる。

本発明ではこの $D_{75}/D_{25}$ によって表わされる値を粒度分布比( $D_R$ )という。

本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子において、粒度分布比( $D_R$ )は粒子形状にかかわらず1~1.8の範囲の値を示し、従来公知の技術にはない粒子径均一性を示す。 $D_R$ の範囲は、好ましい使用態様においては1.01~1.5、特に好ましくは1.02~1.3である。最も好ましくは $D_R$ が1.03~1.2の範囲である。

粒子径均一性の他の評価方法としては、半値幅、標準偏差および変動係数等で評価することも可能であり、これら評価方法には、互いに相関関係があり、 $D_R$ 、半値幅および標準偏差のうちどれを評価基準にしても差し支えない。

さらに粒子径の均一性を、平均粒子径またはメジアン粒子径を中心とする一定範囲内の粒子径を持つ粒子数が全粒子数に対して占める割合で示すことができる。この割合は、粒度分布の形によっては、上記の $D_R$ ( $D_{75}/D_{25}$ )、半値幅および標準偏差等とは別の独立したパラメータとして粒子径の均一性を評価する尺度として有用である。平均粒子径を中心とするこの尺度を用いると、本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、レーザー回折法による平均粒子径に対して、その0.85倍の粒子径から1.15倍の粒子径の範囲に含まれる粒子の個数の割合が全体の40%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは80%以上である。これを式で示すと、

(平均粒子径 $\times 0.85$ )  $< W_{\mu m} < (平均粒子径 \times 1.15)$

を満足する粒子の割合が40%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

Wが上記範囲である粒子の割合(%)が高い程、粒子の均一性は高くなる。この割合の上限は高い程良いが、本発明において、通常は95%、好ましくは97%である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子はBET法により測定された比表面積は0.1~300 m<sup>2</sup>/g、好ましくは0.5~250 m<sup>2</sup>/gの範囲であるが、この粒子は用途に応じて最適な範囲を選択することができる。

例えば粒子をアンチブロッキング性の要求される用途に用いる場合、BET法による比表面積は、0.1~30 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。より好ましい範囲は、2~10 m<sup>2</sup>/gである。一方、吸着剤や担体などに用いる場合は、BET法による比表面積が0.5~300 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。より好ましい範囲は、2~250 m<sup>2</sup>/gである。

このような粒子径均一性を持つ有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は樹脂やゴムへの添加剤としては分散性が良好であり、このため、樹脂またはゴムに従来公知の添加剤を添加したものと本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を添加したものを比較すると、引張試験における後者の伸び率が前者に対し5~10倍の値を示し、柔軟性を付与できる。また、球状シリカ等従来公知の充填剤は、半導体封止樹脂等への配合において、Andreasenの式により決定される充填条件を満たすような2種類の平均粒子径の粒子を組合せて充填しても、粒子径均一性を表わす、粒子径分布比( $D_R$ )が1.8を超えたり、上記(平均粒子径 $\times 0.85$ )  $< W_{\mu m} < (平均粒子径 \times 1.15)$ を満足する粒子の割合が40%未満であったために、現実には最密充填することができないという問題があ

ったが、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子においては、粒子径が均一であるため、理論どおりの最密充填を実現することが可能である。本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を練りこんだ樹脂の色は乳白色になり、樹脂の黄変、あるいは白化は認められない。したがって、樹脂、ゴム用の添加剤特に充填剤、アンチブロッキング剤、紫外線および赤外線吸収剤として有用である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は水に不溶であるうえに、耐酸性に優れており、強酸環境下においても、その基本構造を保つことができるので、食品加工における濾過剤、濾過助剤あるいは、成分の溶出を嫌う食品容器用樹脂の添加剤として有用である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、悪臭ガスの吸着剤または、消臭剤等として単体で使用もしくは繊維、樹脂等に配合しても有用である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、良好な染料の吸着特性を示すので、染料担体、着色助剤、電子写真用カラートナーの外添剤として有用である。

次に本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法について説明する。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、例えば式（I）におけるBの無機酸イオンが硫酸イオンの場合、硫酸アルミニウムと（I）式におけるM'の硫酸塩と、Mの硫酸塩および有機酸および／または有機酸塩、例えば蔞酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）の混合溶液に、当該Mを含む水酸化アルカリ水溶液を添加して加熱反応させることによって生成させることができる。必要ならば、生成した該有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を濾別、洗浄および乾燥することにより有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の含水粉末

が得られる。

上記反応において、有機酸を全く添加せずに反応させると、生成する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒子径均一性を表わす粒子径分布比の値 ( $D_R$ ) が大きくなる。また、有機酸を用いない場合は、生成する粒子形状が球状またはこれに準じた形状に限定され、粒子を用途に応じた形状に形成できる自由度がないので本発明の目的を達成することができない。

本発明においては、有機酸の添加量によって粒子径均一性および粒子形状が確保されるので、従来公知の方法のように粒子径均一性確保のために反応中常に pH を監視し、かつコントロールする必要がない。また、反応終了時に既に均一な粒子径および形状をもつ粒子が得られるため、粉砕や分級の必要もない。

反応において有機酸の存在は、本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒子径均一性確保および粒子形状の決定に大きな寄与をしていることは疑いがない。その具体的な作用については現時点で明らかではない。(I) 式における M の硫酸塩は触媒としてはたらく。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、①耐酸性、②粒子の微細性および③粒子形状の多様性において有機酸を含有しないいわゆる従来公知のアルナイト類化合物粒子に対して優れている。

従って、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、従来公知のアルナイト類化合物粒子に比べて、樹脂等への分散性、高充填性に優れるとともに、これを添加した樹脂組成物は、耐酸性、物理的強度において優れている。さらには、形状の自由度が小さい従来公知のアルナイト類化合物粒子に比べて、用途が多様である。

本発明において、固定した反応条件下では、前記陽イオン M および有機酸の種類の組合せから、生成する有機酸アニオン含有アルミニウ

ム塩水酸化物粒子の粒子径、粒子形状および化学的・物理的性質は一義的に決定される。一方、一定の陽イオン（（I）式におけるM）の組合せにおいては、反応条件、すなわち（I）式のM'の硫酸塩と水酸化アルカリのモル比、加熱反応温度および有機酸の種類から、生成する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒子径、粒子形状および化学的・物理的性質は一義的に決定される。すなわち、Mの組合せ、有機酸の種類および加熱反応条件を選択することにより、所望の粒子径、粒子形状、化学的・物理的性質をもつ有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を生成させることができる。いずれの場合にも、加熱反応における有機酸の存在により粒子径および粒子形状の均一性が維持される。この点については具体的には後でさらに説明する。

また、前記反応において、硫酸アルミニウム、M'の硫酸塩および有機酸の混合液、例えば硫酸アルミニウムと硫酸チタンおよびクエン酸の混合液を、陽イオンMを含む水酸化アルカリ混合液と加熱反応させると、上記固溶体とはさらに組成の異なる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の固溶体を生成させることができる。

上記反応において、M'の濃度を大きくすると、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子表面に、それらイオンの加水分解物、すなわち酸化物、水酸化物、塩基性塩または酸性塩等が担持された組成物を得ることもできる。特に、M'の硫酸塩として硫酸スズ、硫酸チタン等を選択することにより、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の表面にスズ、チタン、銅等の加水分解物を析出させることができる。

このような表面に金属が担持した粒子は、従来公知の方法によって、合成した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物に、あとから種々の金属化合物を担持させる方法によっても得ることが可能である。例えば、硫酸チタンの水溶液に有機酸アニオン含有アルミニウム塩水



酸化物粒子と水酸化ナトリウム等の塩基を加えてチタンの加水分解物を有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物表面に析出させる方法によっても、得ることも出来る。

本発明において、アルミニウムを含む $M'$ の硫酸塩、互いに異なる  
5 2種類以上の有機酸の混合液および陽イオン $M$ の硫酸塩混合液を、該陽イオン $M$ を含む水酸化アルカリ溶液と加熱反応させると、上記固溶体とはさらに組成の異なる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の固溶体を生成させることができる。

本発明において、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子  
10 を合成する際、触媒として添加する $M$ の硫酸塩の代わりに硝酸塩、リン酸塩またはケイ酸塩を使用してもよい。

本発明者らは、反応において生成する $M_2SO_4$ を含む反応母液を繰り返し使用しても、生成物である有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子に対して、全く悪い影響を及ぼさないことを見出した。  
15 本発明の方法によれば、反応母液を繰り返し使用できるため、生産コストを抑えることができる点で有利である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、様々な用途に応じて必要な形状および粒子径の粒子が得られるように反応条件を設定することにより、加熱反応工程終了時点で所望する粒子径  
20 および粒子形状が得られる。従って、その後に粉碎処理を全く必要とせず工数が少なく済み、この点でも生産コストを抑えることができる。

かくして本発明によれば $Al^{3+}$ 単独または $Al^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ および $Ti^{4+}$ なる群  
25 (第1群)から選ばれる少なくとも1種の陽イオンの無機塩と $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ および $H_3O^+$ なる群(第2群)から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩または硝酸塩を含む混合溶液に、第2群から選ばれた水酸化アルカリ溶液を添加して加熱反応させる際に、該加熱反応を有機

酸または有機酸塩の存在下において行わせることを特徴とする有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法が提供される。

前記方法において、陽イオンの無機酸塩としては少なくとも  $Al^{3+}$  を含む硫酸塩であることが好適である。

- 5      本発明の方法における反応温度は沸点を超え、 $300^{\circ}C$ 以下である。より好ましくは $90 \sim 250^{\circ}C$ である。反応温度が $90^{\circ}C$ 未満の場合には反応速度が非常に遅くなり、生産効率が悪い。逆に、反応温度が $300^{\circ}C$ を超える場合には特別の設備を要するため好ましくない。反応はオートクレーブ等を使用した密封条件でも、あるいは、開放の条件でもよい。好ましい反応温度は $100^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 、殊に $120^{\circ}C \sim 170^{\circ}C$ の範囲である。

- 15      本発明の反応におけるアルミニウム塩濃度は $0.01 \sim 3.0 mol/L$ である。より好ましくは $0.01 \sim 2 mol/L$ である。アルミニウム塩濃度が $0.01 mol/L$ 未満の場合には、生産性が悪くなり、 $3 mol/L$ を超える場合には、粒子間凝集が起こりやすく、粒子の大きさおよび粒子径の均一性を制御しにくくなる。

- 20      本発明における反応溶液中の有機酸濃度はアルミニウム塩濃度（モル）の $1/2$ 以下である。より好ましくは $1/20 \sim 1/2$ である。（有機酸濃度）／（アルミニウム塩濃度）の値が $1/2$ を超えると、あるいは $1/20$ 未満であると、粒子の形状、大きさおよび粒子径が不均一になる。本発明において、有機酸としては有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸が好ましい。またこれらは炭素数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $2 \sim 10$ のものが好適であり、特に分子中にカルボキシル基を $1 \sim 4$ 個、好ましくは $1 \sim 2$ 個含有しているのが望ましい。
- 25      これらの有機酸は塩であってもよく、異性体であってもよい。具体的な有機酸としては、蔞酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリセリン酸、没食子酸および乳酸なる群もしくはこれらの異性体およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

本発明方法の反応におけるM'の硫酸塩と水酸化アルカリMOHのモル比は1:3.8~4.7である。モル比1:4における反応式が前記式に示されているが、水酸化アルカリの値が4未満であると反応不十分の場合がある。一方、水酸化アルカリの値が4.4を超えるとベーマイトを生成する場合がある。これらの点を考慮するとより好ましいモル比は1:4~4.4である。

本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子はそのまま使用しても分散性の優れた添加剤であるが、高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル類、カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の表面処理剤により表面処理することにより樹脂、ゴム等への分散性をさらに向上させることができる。表面処理剤として好ましく用いられるものは以下の通りである。ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸類または、前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル塩；ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、アミド結合硫酸エステル塩、エステル結合硫酸エステル塩、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリアルスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリアルスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリアルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤類；オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル類；γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシ

ラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメト  
キシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラ  
ン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジ  
シラザン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメ  
5 トキシシラン、オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリ  
ル)] アンモニウムクロライド、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキ  
シシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチル  
トリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラ  
ン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルト  
10 リス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘ  
キシル) エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチ  
ルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、  
 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリ  
ロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピ  
15 ルメチルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプ  
ロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノ  
プロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプ  
ロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノ  
20 プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキ  
シシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラ  
ンカップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、  
イソプロピルトリス (ジオクチルパイロフォスフェート) チタネート、  
イソプロピルトリ (N-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、  
25 イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、テトラオク  
チルビス (ジトリデシルホスフェイト) チタネート、ビス (ジオクチ  
ルパイロフォスフェート) オキシアセテートチタネート、イソプロピ  
ルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、テトライソプロピル

ビス（ジオクチルフォスファイト）チタネート、テトラ（2，2－ジ  
アリルオキシメチルー1－ブチル）ビス－（ジトリデシル）ホスファ  
イトチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）エチレン  
チタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピ  
5 ルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステ  
アロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホス  
フェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、  
ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイル  
エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤類；アセトアル  
10 コキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリ  
ング剤類、トリフェニルホスファイト、ジフェニル・トリデシルホス  
ファイト、フェニル・ジトリデシルホスファイト、トリ・ノニルフェ  
ニルホスファイト、4，4’－ブチリデン－ビス（3－メチルー6－  
t－ブチルフェニル）－ジトリデシルホスファイト、トリラウリルチ  
15 オホスファイト等、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオ  
レエート等の多価アルコールと脂肪酸等。

前記表面処理剤による有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物  
粒子の表面処理は、粒子の表面処理法としてそれ自体公知の方法を利  
用することができるが例えば以下のように行うことができる。

20 三価金属の硫酸塩、1価陽イオン硫酸塩および/または硝酸塩、お  
よび有機酸の混合溶液に、水酸化アルカリ水溶液を添加して加熱反応  
させて有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を生成させ、  
生成した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を濾別して  
洗浄、乾燥を行う一連の工程においては、表面処理剤を、加熱反応、  
25 濾別、洗浄または乾燥のいずれの工程後に添加してもよい。ゴム、樹  
脂等に混練するのであれば、その際に表面処理剤を添加してもよい。  
表面処理方法は、湿式法、乾式法等従来公知の方法で行うことが可能  
である。

表面処理剤の添加量は、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部である。

本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子に、  
5 以下の無機酸化物、金属、セラミックス等を用いて表面修飾を施すことによりこれらの物質に流動性を与え、あるいは、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子に導電性を付与することができる；  
シリカ、アルミナ、酸化アンチモン、酸化スズ、二酸化マンガ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、アンチモンドープ酸化スズ、  
10 スズドープ酸化インジウム、酸化イッテルビウムおよび三酸化タンゲステン。

また、以下の無機酸化物、金属、セラミックス等を用いて表面修飾を施すことによりこれらの物質に流動性を与え、あるいは、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子に熱伝導性を付与することが  
15 できる；

酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト類、チャルコアルマイト化合物、無機ケイ酸塩、ダイヤモンド、銅、シリコンカーバイド、アルミニウム、窒化アルミニウム、鉄、ベリリア、窒  
20 化チタンおよび窒化クロム。

上記材料によって表面修飾された有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、用途に合わせて樹脂に混練し、または各種合金、セラミックまたはカーボン等、別の基板材料にCVD、プラズマCVD、PVD等の方法で被膜形成して所定の機能を付与することも可能  
25 である。

本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子をアルカリ金属ケイ酸塩、雲母、ゼオライト、イモゴライト等で表面修飾することにより、種々の吸着剤例えば、水分吸着剤または調湿剤、

揮発性有機物質（VOC）除去剤等、あるいは染料等の担体として用いることができる。

また、本発明における有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を酸化チタン等の紫外線吸収剤で表面修飾したものは、農業用フィルム用保温剤、化粧料の紫外／赤外線吸収剤、ゴムの紫外線劣化防止剤として非常に有用である。

前記無機酸化物などによる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の表面修飾は、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子と、例えば酸化チタン粉末の混合物に、多価アルコールを添加しながら研磨、焼成する方法等従来公知の方法を用いて行うことができる。

表面修飾剤の添加量は、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子100重量部に対して、0.01～100重量部、好ましくは0.05～50重量部である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は300～1,000℃の範囲の用途に応じた温度で2時間焼成して使用することができる。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子はそのまま、あるいは前記したような表面処理、表面修飾、焼成等を行ったうえで以下に説明するような有機高分子化合物に配合することができる。；

レゾール型およびノボラック型フェノール樹脂、メラミン樹脂、メラミン－ユリア共縮合樹脂、メラミン－ベンゾグアナミン共縮合樹脂、メラミン－フェノール樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ユリア樹脂、ユリアーホルムアルデヒド－フルフリルアルコール系樹脂、不

飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、塩化ビニル、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン共重合体、ポリエチレン、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリ（エチレン-クロロトリフルオロエチレン）、アクリル樹脂、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリミクロイキシレンジメチレンテレフタレート、脂肪族ポリケトン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリアミド6、ポリアミド6-6、ポリアミド6T、ポリアミドMXD6、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリエステル等の樹脂およびこれらから選ばれた複数種類の樹脂のアロイ等；クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ポリイソプレンゴム、ブタジエンゴム等の合成ゴム；ナイロン、ビニロン、アクリル繊維、レーヨン等の合成繊維；セルロース、アルギン酸、でんぷん、たんぱく質、コラーゲン、天然樹脂（シェラック、ダンマル、コハク、コーパル、ロジン等）等の天然有機高分子；セルロース系樹脂（セルロースアセテート、セルロースニトレート、セルロースアセテートブチレート等）、カゼインプラスチック、大豆たんぱくプラスチックを含む半合成高分子。

合成高分子類に対しては、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を高密度で添加できる上に、その結果得られる組成物は添加前の合成高分子本来の機械的、光学的その他特性をそのまま維持しているという点から、特に好適な組合せと言える。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を前記有機高分子化合物へ添加する量は、添加剤としては、有機高分子化合物



100重量部に対し、0.5～90重量部であることが好ましい。0.5部より少ないと添加剤としての効果が不十分で90部を超えて配合しても効果は向上しないので、より好ましくは、1～80重量部である。一方、充填剤としては、0.5～100重量部であることが好ましい。0.5部より少ないと充填剤としての効果が不十分で100部を超えて配合しても効果は大きく向上しない。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、可視光領域におけるヘイズが小さいので、下記無機化合物へ添加することにより、屈折率や分散の調節が可能である。

10 ソーダガラス、鉛クリスタルガラス、硼ケイ酸ガラス、ガラスセラミック、アルミノケイ酸塩ガラス、カリガラス、石英、各種酸化物・非酸化物セラミック等。

前記無機化合物へ添加は、それ自体公知の方法、例えば、前記無機化合物と有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の混合物を  
15 焼成することによって可能である。

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、セメント用添加剤および硬化促進剤；食品の添加剤、ビール、醤油等発酵食品用濾過助剤；農薬の添加剤および担体、各種農業用フィルムの添加剤；半導体封止剤用添加剤、耐熱セラミックス用の添加剤；電子写真用トナーおよびトナー外添剤、クリーニング剤、二成分系トナーのキャリアー；医薬品の添加剤および各種担体；化粧品添加剤、消臭剤、抗菌剤、抗カビ剤、防藻剤およびこれらの担体；染料および顔料の担体および添加剤；触媒；繊維の消臭剤、ゴム、樹脂の着色剤、アンカーコート剤、熱伝導性材料担体、磁性体担体、導電性付与材料担体、  
20 電磁波吸収剤担体、アンチブロッキング剤その他の添加剤；ガラスへの添加剤、ガラス廃材再利用のための発泡剤；その他研磨剤、機器校正用標準粒子、液晶パネル用スペーサ、紫外線および赤外線吸収剤、消臭剤、放射性廃棄物の処理剤、環境汚染物質および揮発性有機物質

(VOC)の吸着剤、などの広い分野に有利に使用できる。

#### 発明の効果

本発明の第一の効果は、用途に最適な形状および粒子径の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を安価で再現性良く、高収率で製造する方法を提供できることである。

第二の効果は、微粒子でかつ粒子形状および粒子径が均一で、高分散性、低吸湿性で、耐酸性をもつ有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を提供できることである。

第三の効果は、樹脂、ゴム等へ添加しても、分散性が良好で、透明性、引張り強度など物理的特性を低下させずアンチブロッキング性、耐酸性その他の特性を付与できる樹脂、ゴム等への添加剤、充填剤を提供できることである。

第四の効果は、相対湿度の高い環境下や強酸環境下でも物性低下、特に吸着・担持能力が低下しない粒子および担体等を提供できることである。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、以下用いた全ての薬品は、特に記すもの以外和光純薬(株)製の一級試薬を使用した。

##### 実施例 1-A

$(\text{NH}_4)_{0.92}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{1.95}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.099}(\text{OH})_{5.82} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ の合成

0.2molの硫酸アルミニウム、0.2mol硫酸アンモニウムを600mlの純水に溶解させ、0.025molの蓚酸を入れた。攪拌しながら、混合液に25%の水酸化アンモニウム水溶液89mlを添加し、100℃で1時間加熱処理を行った。冷却した液を濾過

水洗し、95℃で15時間乾燥処理した結果、SEM写真図1に示す球状を呈する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の平均粒子径とBET比表面積を表1-1に、粒度分布を図12に示す。

#### 5 実施例1-B

$\text{Na}_{1.02}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{2.03}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.06}(\text{OH})_{5.84} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ の合成

0.2molの硫酸アルミニウム、0.2molの硫酸ナトリウムを600mlの純水に溶解させ、0.015molの蓚酸を入れた。

- 10 攪拌しながら、混合液に0.8molの水酸化ナトリウムを添加し、170℃で8時間水熱処理を行った。冷却した液を濾過水洗し、95℃で15時間乾燥処理した結果、SEM写真図2に示す円盤状を呈する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。また、この粒子の粒度分布を図13に示す。

#### 実施例1-C

$\text{Na}_{1.06}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{2.04}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.096}(\text{OH})_{5.79} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ の合成

- 1.03mol/Lの硫酸アルミニウム水溶液194mlと、0.5mol/Lの硫酸ナトリウム水溶液400mlの混合液に、0.025molの蓚酸を添加し、攪拌しながら、さらに水酸化ナトリウム水溶液240ml(0.81mol)を添加し、180℃で15時間水熱処理を行った。他の処理条件は実施例1-Aと同じであった。得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に、粒度分布を図14に示す。このときの粒子形状はSEM写真図3に示す一対状であった

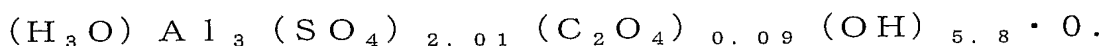
#### 実施例1-D

$\text{K}_{0.98}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{1.99}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.089}(\text{OH})_{5.82} \cdot 0.$

1 H<sub>2</sub>Oの合成

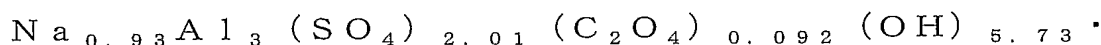
0.1 molの硫酸アルミニウム水溶液を500 mlの水に溶かし、0.1 molの硝酸カリウムおよび0.0125 molの蔞酸を添加し、室温で30分攪拌したのち、さらに水酸化カリウム水溶液200 ml (0.4 mol) を添加し、170℃で10時間の水熱処理を行った。他の処理条件は実施例1-Aと同じであった。得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に、粒度分布を図15に示す。このときの粒子形状はSEM写真図4に示す球状であった。

## 10 実施例1-E

1 H<sub>2</sub>Oの合成

0.1 molの硫酸アルミニウムを500 mlの水に溶解させ、この溶液と、水酸化アルミニウムの懸濁液208 ml (0.125 mol) を混合し、0.05 molの蔞酸を加えた。十分攪拌した上で、170℃で5時間水熱処理を行った。他の処理条件は実施例1-Aと同じであった。得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。このときの粒子形状はSEM写真図5に示す直方体状であった。

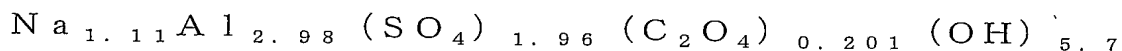
## 20 実施例1-F

0.2 H<sub>2</sub>Oの合成

0.2 molの硫酸アルミニウム、0.2 mol硫酸ナトリウムを600 mlの純水に溶解させ、0.025 molの蔞酸を入れた。攪拌しながら、前記混合液に水酸化ナトリウム水溶液180 ml (0.9 mol) を添加し、室温で30分攪拌したのち、180℃で20時間の水熱処理を行った。冷却した液を濾過水洗し、95℃で15時間乾燥処理して得られた、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物

粒子の諸特性を表1-1に示す。このときの粒子形状はSEM写真図6に示す六角板状であった。

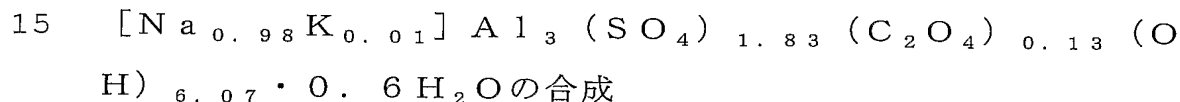
#### 実施例1-G



#### 5 $\text{Al}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ の合成

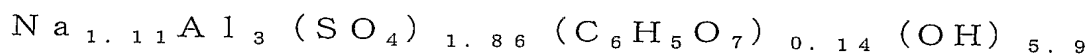
0.2molの硫酸アルミニウム、0.2molの硫酸ナトリウムを600mlの純水に溶解させ、0.05mol(6.3g)の蔞酸を入れた。さらに、攪拌しながら、混合液に0.8molの水酸化ナトリウムを添加し、170℃で2時間の水熱処理を行った。冷却した液を濾過水洗し、105℃で15時間乾燥処理した結果、円盤状を呈する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。

#### 実施例1-H



室温において、1,420.4gの硫酸ナトリウム、10gの硫酸カリウム、315.15gの蔞酸、硫酸アルミニウム溶液9.8L(10mol)を混合して溶解させ、イオン交換水で27Lにする。この混合溶液及び水酸化ナトリウム溶液12L(41mol)を2.5Lの反応槽に添加して攪拌し、反応液をさらに50Lの反応槽に流して、イオン交換水で40Lにする。反応液を更に室温で10時間攪拌後、170℃で2時間の水熱処理を行った。水熱処理後の反応液を濾過・水洗し、105℃で15時間乾燥して、得られた円盤状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。

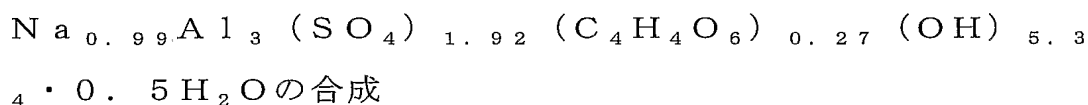
#### 実施例1-I



7・0・8H<sub>2</sub>Oの合成

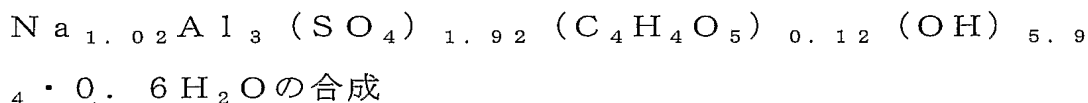
室温において、99.43gの硫酸ナトリウム、36.96gのクエン酸(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>・H<sub>2</sub>O)、硫酸アルミニウム溶液660ml(0.7mol)にイオン交換水を加えて1.7Lにしたのち攪拌して溶解させる。この混合溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム溶液853ml(2.87mol)を添加、更に室温で10時間攪拌後、170℃で2時間の水熱処理を行った。水熱処理後の反応液を濾過・水洗し、105℃で15時間乾燥して、得られた球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。

## 10 実施例1-J



室温において、99.43gの硫酸ナトリウム、26.27gの酒石酸(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)、硫酸アルミニウム溶液660ml(0.7mol)に、イオン交換水を加えて1.7Lにしたのち、室温で攪拌して溶解させる。この混合溶液に、水酸化ナトリウム溶液853ml(2.87mol)を添加して10時間攪拌後、170℃で2時間の水熱処理を行った。水熱処理後の反応液を濾過・水洗し、105℃で15時間乾燥して、得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。このときの粒子形状はSEM写真図7に示す米粒状であった。

## 実施例1-K



25 実施例1-Iにおいて、クエン酸をDL-林檎酸にかえて得られた球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表1-1に示す。

## 実施例1-L

$K_{0.99}Al_3(SO_4)_{1.99}(C_6H_5O_7)_{0.14}(OH)_{5.59} \cdot 0.5H_2O$  の合成

実施例 1-I において、触媒としての硫酸ナトリウムを硫酸カリウムに、蔞酸をクエン酸に、水酸化ナトリウムを水酸化カリウムにかえて得られた球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。

実施例 1-M

$Na_{0.95}Al_3(SO_4)_{1.87}(C_2O_4)_{0.05}(C_4H_4O_5)_{0.07}(OH)_{5.90} \cdot 0.6H_2O$  の合成

10 実施例 1-I において、クエン酸を 2 種類の有機酸すなわち蔞酸 0.026 mol および酒石酸 0.026 mol にかえて得られた球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。

実施例 1-N

15  $Na_{1.02}Al_3(SO_4)_{1.98}[C_6H_2(OH)_3COO]_{0.12}(OH)_{5.94} \cdot 0.8H_2O$  の合成

実施例 1-I において、クエン酸のかわりに、没食子酸  $[C_6H_4(OH)_3COOH]$  を使用して得られた球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。このときの  
20 粒子形状は SEM 写真図 11 に示す球状であった。

実施例 1-O

$Na_{0.98}Al_3(SO_4)_{1.97}[HOCH_2CH(OH)COO]_{0.20}(OH)_{5.84} \cdot 0.6H_2O$  の合成

実施例 1-I において、クエン酸のかわりに、DL-グリセリン酸  
25  $[HOCH_2CH(OH)COOH]$  を使用して得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。このときの粒子形状は SEM 写真図 8 に示す円柱状であった。

実施例 1-P

$\text{Na}_{1.03}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{1.99}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_{0.22}(\text{OH})_{5.83} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  の合成

実施例 1-I において、クエン酸のかわりに、L-乳酸  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]$  を使用して得られた有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。このときの粒子形状は SEM 写真図 9 に示す丸味のある直方体状であった。

#### 実施例 1-Q

$[(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_{0.03}]\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{1.99}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.04}(\text{OH})_{5.97} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の合成

10 硫酸アルミニウム水溶液 192 ml (0.2 mol) を攪拌しながら、蔞酸 3.15 g を添加し、さらに水酸化アルミニウム 15.6 g を添加し沈殿物スラリーを作った。該スラリーにイオン交換水を加え 850 ml になるように希釈し、更に室温で 1 時間攪拌後、オートクレーブによって、170℃で 5 時間の水熱処理を行った。処理後の溶  
15 液を濾過・水洗・乾燥・粉碎処理して得た球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。

#### 実施例 1-R

$[\text{NH}_4\text{Na}_{0.02}]\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{2.02}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.14}(\text{OH})_{5.70} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  の合成

20 264.28 g の硫酸アンモニウム、5.0 g の硫酸ナトリウム、63.03 g の蔞酸、硫酸アルミニウム溶液 1.9 L (2 mol) を混合して、イオン交換水で 8.0 L にして攪拌する。45℃で全部溶解したらこの溶液にアンモニア水溶液 1.9 L (17.25 mol) を添加する。更に 1 時間攪拌して、100℃で 1 時間の水熱処理を行っ  
25 た。水熱処理後の反応液を濾過・水洗・乾燥 (105℃ 15 時間) して得た有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。

#### 実施例 1-S



$\text{Na}_{1.01} [\text{Al}_{2.63} \text{Zn}_{0.37}] (\text{SO}_4)_{2.10} (\text{C}_2\text{O}_4)_{0.13} (\text{OH})_{5.18} \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$  の合成

硫酸アルミニウム水溶液 1.94 ml (0.2 mol)、硫酸ナトリウム 28.4 g (0.2 mol) および蔞酸 6.3 g (0.05 mol) を混合し、イオン交換水で 600 ml に希釈、撹拌しながら、結晶物を溶解させる。この溶液に、硫酸亜鉛 14.38 g (0.05 mol) を添加して溶解させた。さらに、室温において 6 分で水酸化ナトリウム溶液 235 ml (0.8 mol) を前記の混合液に添加した。室温で 1 時間撹拌後、170℃で 2 時間の水熱処理を行い、水熱処理後の反応液を濾過・水洗・乾燥 (105℃ 15 時間) 処理して得た球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。

#### 実施例 1-T

$\text{Na}_{1.01} [\text{Al}_{2.86} \text{Ni}_{0.14}] (\text{SO}_4)_{2.02} (\text{C}_2\text{O}_4)_{0.20} (\text{OH})_{5.43} \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$  の合成

実施例 1-S において、硫酸亜鉛のかわりに硫酸ニッケル 7.35 g (0.03 mol) を使用して得た円盤状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-1 に示す。

#### 実施例 1-U

$\text{Na}_{0.96} [\text{Al}_{2.76} \text{Fe}_{0.13} \text{Zn}_{0.11}] (\text{SO}_4)_{2.01} (\text{C}_2\text{O}_4)_{0.19} (\text{OH})_{5.32} \cdot 0.60 \text{H}_2\text{O}$  の合成

実施例 1-S において、硫酸亜鉛のかわりに硫酸鉄 0.02 mol ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 5.6 g) および硫酸亜鉛 0.02 mol ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 5.8 g) を使用して得られた円盤状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-2 に示す。

#### 実施例 1-V

$\text{Na}_{1.12} \text{Al}_3 [(\text{PO}_4)_{1.71} (\text{SO}_4)_{0.29}] (\text{C}_2\text{O}_4)_{0.1}$

$2(\text{OH})_{4.17} \cdot 0.90\text{H}_2\text{O}$  の合成

- 硫酸アルミニウム 194 ml (0.2 mol)、硫酸ナトリウム 28.4 g (0.2 mol) および 蔞酸 6.3 g を混合し、イオン交換水で 500 ml に希釈、撈拌しながら、結晶物を溶解させる。この溶液に、水酸化ナトリウム 0.2 mol (8.4 g : 純度 95%) および  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.7 mol (266.1 g) を含有した溶液 400 ml を 6 分間て添加した。1 時間撈拌後、170℃で 2 時間の水熱処理を行い、水熱処理後の反応液を濾過・水洗・乾燥 (105℃ 15 時間) 処理して得た直方体状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-2 に示す。また、この粒子の粒度分布を図 16 に示す。

実施例 1-W

$\text{K}_{1.02}\text{Al}_3[(\text{SO}_4)_{1.79}(\text{NO}_3)_{0.21}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0.11}(\text{OH})_{6.01} \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$  の合成

- 15 硫酸アルミニウム 194 ml (0.2 mol)、硝酸カリウム 20.3 g (0.2 mol) および 蔞酸 5.1 g を混合し、イオン交換水で 500 ml に希釈、撈拌しながら、結晶物を溶解させる。この溶液に、水酸化カリウム 0.8 mol (52.81 g : 純度 85%) を含有した溶液 400 ml を 10 分間て添加した。2 時間撈拌後、150℃で 2 時間の水熱処理を行い、水熱処理後の反応液を濾過・水洗・乾燥 (105℃ 15 時間) 処理して得た有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の諸特性を表 1-2 に示す。このときの粒子形状は SEM 写真図 10 に示す球状であった。

比較例 1

- 25  $\text{Na}_{0.96}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{2.01}(\text{OH})_{5.94} \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$  の合成

1.025 mol/L の硫酸アルミニウム 127 ml と硫酸ナトリウム 18.46 g (0.13 mol) を脱イオン水で 500 ml にし、

- 室温において攪拌しながら 3.382 N の水酸化ナトリウム溶液 154 ml を約 1 分間で注加する。さらに 20 分間攪拌後、オートクレーブ装置に移して 170 °C で 2 時間水熱反応させた。25 °C まで冷却後、濾別し、500 ml の水で水洗して 105 °C で 22 時間乾燥させた結果、球状を呈する有機酸アニオンを含まないアルナイト型化合物粒子を得た。得られたアルナイト型化合物粒子の諸特性を表 1-2 に示す。

#### 実施例 2 担持体組成物の合成

##### 実施例 2-A

##### チタン加水分解物担持体組成物の合成

- 10 実施例 1-R において、硫酸亜鉛のかわりに硫酸チタン 0.08 mol (30% の溶液 64 g) を使用した結果、チタンおよびチタン加水分解物を含む、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。得られたチタン加水分解物担持体組成物の諸特性を表 2 に示す。このときの粒子形状は円盤状であった。

##### 15 実施例 2-B

##### 銅加水分解物担持体組成物の合成

- 実施例 1-R において、硫酸亜鉛のかわりに硫酸銅 0.03 mol ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 7.49 g) を使用した結果、銅および銅加水分解物有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。
- 20 得られた銅加水分解物担持体組成物の諸特性を表 2 に示す。このときの粒子形状は針状であった

##### 実施例 2-C

##### ジルコニウム加水分解物担持体組成物の合成

- 実施例 1-R において、硫酸亜鉛のかわりにオキシ塩化ジルコニウム 0.03 mol ( $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  : 9.67 g) を使用した結果、ジルコニウムおよびジルコニウム加水分解物を含む有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。得られたジルコニウム加水分解物担持体組成物の諸特性を表 2 に示す。このときの粒子形

状は直方体状であった。

### 実施例 3 粒子径分布幅の測定

前記実施例 1 - A ~ 2 - C において合成した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子につき、レーザー回折法によって粒子径を測定した。得られた粒度分布において、累積粒度分布曲線の 25% 値および 75% 値の粒子径をそれぞれ  $D_{25}$  および  $D_{75}$  とし、比の値  $D_{75}/D_{25}$  を計算した結果、この比は 1 ~ 1.2 の範囲の値を示した。さらに、平均粒子径を  $A \mu m$  として粒子径  $W \mu m$  が  $0.85A < W < 1.15A$  である粒子数の割合  $e$  (%) を個々の粒度分布から読み取った。表 1 - 1 および表 1 - 2 にそれらの結果を示す。

表 1 - 1

実施例	硫酸塩	アルカリ	硫酸塩 または 硝酸塩	有機酸 または 有機酸塩
1-A	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NH}_4\text{OH}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-B	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-C	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-D	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{KOH}$	$\text{KNO}_3$	蔞酸
1-E	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	—	蔞酸
1-F	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-G	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-H	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-I	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	クエン酸
1-J	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	酒石酸
1-K	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	DL-林檎酸
1-L	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{KOH}$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	クエン酸
1-M	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸・酒石酸
1-N	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	没食子酸
1-O	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	DL-グリセリン酸
1-P	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	L-乳酸
1-Q	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	蔞酸
1-R	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-S	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{ZnSO}_4$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
1-T	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NiSO}_4$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸

(続きあり)

表 1-1 (続き)

実施例	粒子形状				組成式
	e %	平均粒子径 $\mu\text{m}$	$D_{75}/D_{25}$	BET $\text{m}^2/\text{g}$	粒子形状
1-A	87<	0.55	1.133	10.5	球状
1-B	81.6<	0.40	1.086	163.8	円盤状
1-C	63.6<	1.36	1.132	2.9	一対状
1-D	92<	0.63	1.076	12	球状
1-E	—	2.44	1.121	4.1	直方体状
1-F	—	0.61	1.147	10.5	六角板状
1-G	—	0.45	1.072	154	円盤状
1-H	—	0.32	1.077	8.5	円盤状
1-I	—	0.27	1.180	17.7	球状
1-J	—	0.61	1.189	89.2	米粒状
1-K	—	0.55	1.073	115	球状
1-L	—	0.61	1.146	30	球状
1-M	—	0.61	1.095	11	球状
1-N	—	0.48	1.142	35	球状
1-O	—	3.05	1.178	9	円柱状
1-P	—	0.59	1.055	30	直方体状
1-Q	—	0.59	1.069	26	球状
1-R	—	0.70	1.113	21	球状
1-S	—	0.38	1.172	64	球状
1-T	—	0.40	1.19	163.8	円盤状

表 1 - 2

実施例	硫酸塩	アルカリ	硫酸塩 または 硝酸塩	有機酸 または 有機酸塩
1-U	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	砒酸
1-V	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	砒酸
1-W	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{KOH}$	$\text{KNO}_3$	砒酸
比較例 1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	なし

実施例	粒子形状				組成式
	e %	平均粒子径 $\mu\text{m}$	$D_{75}/D_{25}$	BET $\text{m}^2/\text{g}$	形状
1-U	—	0.78	1.145	6.3	円盤状
1-V	—	0.36	1.111	36.2	直方体状
1-W	—	0.41	1.131	25.0	球状
比較例 1	—	2.64	2.16	9.9	球状
					$\text{Na}_{0.96}[\text{Al}_{2.76}\text{Fe}_{0.13}\text{Zn}_{0.11}](\text{SO}_4)_{2.01}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.19}(\text{OH})_{5.32} \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{1.12}\text{Al}_3[(\text{PO}_4)_{1.71}(\text{SO}_4)_{0.29}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0.12}(\text{OH})_{4.17} \cdot 0.90\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_{1.02}\text{Al}_3[(\text{SO}_4)_{1.79}(\text{NO}_3)_{0.21}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0.11}(\text{OH})_{6.01} \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{0.96}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_{2.01}(\text{OH})_{5.94} \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$

表 2

実施例	硫酸塩	アルカリ	硫酸塩 または 硝酸塩	有機酸 または 有機酸 塩
2-A	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
2-B	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸
2-C	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	蔞酸

実施例	粒子形状				基材の組成式
	e %	平均粒 子径 $\mu\text{m}$	$D_{75}/D_{25}$	BET $\text{m}^2/\text{g}$	形状
2-A	—	0.55	1.133	10.5	円盤 状
2-B	—	1.36	1.132	2.9	—対状
2-C	—	0.75	1.100	6.2	直方体 状

$\text{Na}_{0.8938}\text{Al}_{2.533}\text{Ti}_{0.467}(\text{SO}_4)_{1.728}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.193}(\text{OH})_{6.432} \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_{0.99}\text{Al}_{2.83}\text{Cu}_{0.17}(\text{SO}_4)_{2.01}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.201}(\text{OH})_{5.40} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_{0.987}\text{Al}_{2.89}\text{Zr}_{0.11}(\text{SO}_4)_{1.98}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.189}(\text{OH})_{5.76} \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$



## 実施例 4 耐酸性試験

## 実施例 4-A

## (i) サンプル

実施例 4-A：実施例 1-G で合成した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を用いた。

比較例 2：比較例 1 で合成したアルナイト型化合物粒子を用いた。

## (ii) 試験方法

5 N の  $\text{HNO}_3$  水溶液 100 ml に 1.0 g のサンプルを入れ、攪拌後 3 時間放置後、セルロースーアセテート ( $0.2 \mu\text{m}$ ) で濾過し、原子吸光法によって溶液中のアルミニウム濃度および  $\text{SO}_4$  濃度を測定した。

## (iii) 結果

溶液中のアルミニウム濃度測定結果を図 17 に、 $\text{SO}_4$  濃度測定結果を図 18 に示す。これらによれば、水浴温度を高めると、有機酸を含有しないアルナイト型化合物粒子については、溶液中のアルミニウム濃度および  $\text{SO}_4$  濃度が大きく増大したが、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子については、アルミニウムおよび  $\text{SO}_4$  の溶出量は極微量であることがわかる。すなわち、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は酸性環境下においてほとんど変化していない。

この結果は、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は有機酸を含有していることにより、従来のアルナイト型化合物粒子に比べ、耐酸性が大きいことを示している。

## 実施例 4-B

## 25 (i) サンプルの調製

0.4 mol/L の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  水溶液 500 ml と、150 ml 純水に  $\text{NaNO}_3$  17.0 g を溶解させた溶液を混合し、攪拌しながら蓚酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) を添加した。さらに、4.0 mol/L

の水酸化ナトリウム溶液 200 ml を混合溶液に注入し、100℃、2時間加熱後、180℃で20時間オートクレーブ処理を行った。処理後の溶液を濾過、水洗して、95℃で15時間の乾燥処理を行い、円盤状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を合成した。

5 (i i) 試験方法

2種類の濃度のHCl溶液に1.0gのサンプルを入れ、攪拌後、室温で3時間放置してセルロースーアセテート(0.2 μm)で濾過し、原子吸光法によって溶液中のアルミニウム濃度を分析した。

(i i i) 結果

- 10 下記表3に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。

実施例4-C

(i) サンプルの調製

- 500 ml 純水に0.1 mol の  $Al_2(SO_4) \cdot 15H_2O$  6  
15 1.2 g を溶解させた溶液と、50 ml 純水に10.2 g の  $KNO_3$  を溶解させた溶液を混合して、攪拌しながら、3.15 g の 蔞酸 ( $H_2C_2O_4$ ) を直接添加した。そして、2.36 mol/L の水酸化カリウム (KOH) 水溶液 200 ml を添加し、攪拌しながら、170℃で20時間加熱反応させた。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、  
20 95℃で20時間の乾燥処理を行い、球状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。

(i i) 試験方法

実施例4-Bと同様に行った。

(i i i) 結果

- 25 表3に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。

実施例4-D

(i) サンプルの調製

0.2 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液 500 ml に、3.15 g の蔞酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) を添加して攪拌しながら、200 ml 純水に 11.7 g の水酸化アルミニウム  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を溶解させた水溶液を添加した。100℃で2時間以上加熱後、170℃で10時間のオートクレーブ処理を行った。加熱処理した溶液を濾過、水洗後、95℃15時間の乾燥処理を行って、直方体状の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。

(i i) 試験方法

実施例 4-B と同様に行った。

10 (i i i) 結果

表 3 に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。

実施例 4-D

実施例 1-G で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

実施例 4-E

実施例 1-H で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

実施例 4-F

20 実施例 1-I で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

実施例 4-G

実施例 1-J で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

25 実施例 4-H

実施例 1-K で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

実施例 4-I

実施例 1-L で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

実施例 4-J

5 実施例 1-P で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

実施例 4-K

実施例 1-Q で合成したサンプルにつき、上記測定を行った結果を表 3 に示す。

結果

10 下記表 3 に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。このことは、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子が良好な耐酸性を有することを示している。

表 3

15

実施例	塩酸液中 Al 濃度(ppm)			
	0.5mol/L	HCl	1.0mol/L	HCl
4-A	2.0		3.2	
4-B	1.6		2.1	
4-C	29.7		65.7	
4-D	1.6		2.0	
4-E	2.1		3.2	
20 4-F	1.4		1.9	
4-G	1.1		1.5	
4-H	1.6		1.9	
4-I	1.2		1.8	
4-J	0.6		0.9	
4-K	8.5		13.6	

25

実施例 4-L

(i) サンプルの調整

実施例 1-B で合成したサンプルを用いた。

## (i i) 試験方法

硫酸溶液 100 ml あたり 1.0 g のサンプルを入れ、攪拌後、27℃で1時間放置してセルロースーアセテート(0.2 μm)で濾過し、原子吸光法によって溶液中のアルミニウム濃度を分析した。

## 5 (i i i) 結果

硫酸濃度を変化させた場合のSO<sub>4</sub>イオン濃度を図19に示す。硫酸の濃度を高くすると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、有機酸アニオンを含有することにより、良好な耐酸性をもつとされる従来のアルナイト型化合物に比べても、はるかに良好な耐酸性を有することを示している。

## 実施例5 悪臭ガスの吸着テスト

新たに下記方法にて合成した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含めて12種類のサンプルについて、別途後述する方法  
15 で悪臭ガスの吸着テストを行った。比較例4として活性炭(和光純薬工業㈱製)を使用した。

## 実施例5-A

## サンプル調整

0.4 mol/L 硫酸アルミニウム Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 水溶液 500  
20 ml に、1 mol/L の硫酸ナトリウム Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 200 ml  
を添加し、さらに 6.3 g の蔞酸 (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) を直接添加して攪拌しながら 93% NaOH 溶液 200 ml を注入した。この溶液を 100℃で10時間以上加熱後、170℃で10時間オートクレーブ処理を行った。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃で15時間の  
25 乾燥処理を行い、円盤状で BET 比表面積が 40 m<sup>2</sup>/g である有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を得た。

## 試験方法

別途後述する方法により吸着テストを行った。

吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-B

オートクレーブ処理をせずに濾過、水洗および乾燥処理を行う以外は実施例5-Aと同様に、円盤状でBET比表面積が $97\text{ m}^2/\text{g}$ である有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を合成した。吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-C

実施例1-Gで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-D

実施例1-Hで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-E

実施例1-Iで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-F

実施例1-Jで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-G

実施例1-Kで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-H

実施例1-Lで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

#### 実施例5-I

実施例1-Mで合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表4に示す。

## 実施例 5-J

実施例 1-P で合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表 4 に示す。

## 実施例 5-K

- 5 実施例 1-Q で合成したサンプルにつき、吸着テストを行った結果を表 4 に示す。

## 比較例 4

活性炭につき、吸着テストを行った結果を表 4 に示す。

## 結果

- 10 下記表 4 は、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子はアンモニア等アルカリ性物質を吸着し易いことを示している。

表 4

実施例	BET 比表面積 m <sup>2</sup> /g	悪臭ガス吸着率		
		iso-吉草酸	アンモニア	トリメチル アミン
5-A	40	19	82	19
5-B	97	50	91	33
5-C	8.5	93	32	83
5-D	17.7	25	82	85
5-E	89.2	28	99	42
5-F	115	31	96	43
5-G	30	31	88	24
5-H	11	26	83	44
5-I	35	34	83	41
5-J	9	18	75	22
5-K	30	51	79	36
比較例 4	—	93	32	83

## 実施例 6 染料の吸着性テスト

- 15 Congo Red (C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>)、Sudan Black B (Sudanschwarz B)、Titan Yellow (C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>)、／いずれも和光純薬工業(株)、

C. I. Direct Black 51 ( $C_{27}H_{17}N_5O_8Na_2$ )  
／保土谷㈱、Green FLB／大日精化工業㈱の吸着性を調べた。

(i) サンプルの調製

実施例 6-A

- 5 原料の構成は実施例 4-B のサンプルと同じである。しかし、加熱処理の条件は以下のように異なる。オートクレーブ処理の条件は 180℃、20 時間であり、また、オートクレーブ処理する前に、100℃で 2 時間、開放条件下で加熱処理を行った。

実施例 6-B

- 10 実施例 4-C で調製したサンプルを用いた。

実施例 6-C

実施例 4-D で調製したサンプルを用いた。

実施例 6-D

実施例 1-H で合成したサンプルを用いた。

- 15 実施例 6-E

実施例 1-I で合成したサンプルを用いた。

実施例 6-F

実施例 1-J で合成したサンプルを用いた。

実施例 6-G

- 20 実施例 1-K で合成したサンプルを用いた。

実施例 6-H

実施例 1-L で合成したサンプルを用いた。

実施例 6-I

実施例 1-M で合成したサンプルを用いた。

- 25 実施例 6-J

実施例 1-P で合成したサンプルを用いた。

実施例 6-K

実施例 1-Q で合成したサンプルを用いた。



## 比較例 5

吸着剤として通常用いられる活性炭を使用した。

## ( i i ) 試験方法

100 ml の純水中に、染料 10 mg を入れて十分攪拌し、サンプル 2 g を入れる。15 時間攪拌を続けた後、上澄み液を採取して分光光度法によって、染料濃度の分析を行った。

## ( i i i ) 結果

下記表 5 に染料吸着率を示す。

10 以上実施例 6-A ~ 実施例 6-K の結果は、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子が酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応染料等を良く吸着することを示している。従って、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は樹脂等有機高分子物用の着色助剤、顔料および担体として有用である。

15

表 5

実施例	染料吸着率(%)				
	Congo Red	Sudan BlackB	Titan Yellow	C.I.Direct Black 51	Green FLB
6-A	64.41	98.66	82.64	94.27	99.90
6-B	99.73	97.65	99.68	100	100
6-C	99.92	92.83	99.74	100	100
6-D	75.45	98.84	88.33	95.41	99.94
6-E	93.21	98.45	90.21	95.66	99.88
6-F	72.33	95.20	98.77	98.56	98.33
6-G	88.32	93.88	96.22	99.85	98.65
6-H	92.45	96.55	98.88	97.55	99.55
6-I	87.60	95.85	99.21	100	100
6-J	84.20	96.33	99.15	99.60	99.52
6-K	75.22	92.31	96.54	99.65	99.36
比較例 5	2.42	8.64	5.74	5.0	4.85

## 実施例 7

樹脂組成物の伸び率テスト

## ( i ) サンプルの調製

硫酸アルミニウム  $Al_2(SO_4)_3$  溶液 9.8 L (10 mol) に  $Na_2SO_4$  1,435 g を溶解させ、315 g の蔞酸を直接添加する。攪拌しながら、26 L の純水を添加し、 $Na_2SO_4$  および蔞酸が完全に溶けるまで攪拌する。さらに水酸化ナトリウム溶液 12 L (40.5 mol) を添加して室温で1時間攪拌後、170℃で8時間水熱処理を行った。水熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃で25時間の乾燥処理を行った。また、比較例6としては一般に添加剤として広く使用される水酸化マグネシウム (キスマ5A/協和化学工業: BET 5 m<sup>2</sup>/g) をサンプルとして使用した。

10 (ii) 試験方法

サンプルを60重量%、対衝撃グレードポリプロピレン樹脂を39.8重量%、酸化防止剤DLTPを0.1重量% (DLTP: 吉富製薬社のDilauryl THiodipropionate)、酸化防止剤IR1010を0.1重量% (IR1010: Irganox chiba special chemical 社品) の割合で混合し、得られた樹脂組成物から、NISSEI PIASTLC INDUSTRIAL CO., LTD 社のFS120S18ASE型のINJECTION MOLDING MACHINE 成形機によって引っ張りテストのサンプルピースを作成し、伸び率を測定した。測定結果を表6に示す。

(iii) 結果

下記表6から本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を練り込んだ樹脂の伸び率は従来公知の添加剤に比較して10倍以上に高くなることがわかる。

表 6

	成分	組成 %	降伏点 引張強度 kgf/mm <sup>2</sup>	伸び率 %
実施例7	対衝撃グレードポリプロピレン	39.8	1.52	380
	有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子	60.0		
	DLTP	0.1		
	IR1010	0.1		
比較例6	対衝撃グレードポリプロピレン	39.8	190	30
	水酸化マグネシウム	60.0		
	DLTP	0.1		
	IR1010	0.1		

#### 実施例 8 樹脂組成物の白化テスト

##### (i) サンプルの調製

- 5 白化テストには、実施例7で調製した、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子含有ポリプロピレン片を用いた。また、比較例7としては、一般に添加剤として使用される水酸化マグネシウムを添加した比較例6と同じポリプロピレン片を用いた。

##### (ii) 試験方法

- 10 24℃の恒温純水槽に試験片を入れ、炭酸ガスボンベから、1.0 L/minの速度で、48時間炭酸ガスを流し、目視による樹脂表面の白化を確認すると共に、溶液中の金属イオンの濃度を分析する方法で行った。

##### (iii) 結果

- 15 得られた結果を下記表7に示す。水酸化マグネシウム（キスマ5A／協和化学工業：BET 5 m<sup>2</sup>/g）含有ポリプロピレン片（比較例7）には明らかな表面白化が見られたが、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子含有ポリプロピレン片（実施例8）には白化が認められなかった。また、前者では溶液中への金属溶出が見られた

が、後者においては確認できなかった。

この結果は、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は樹脂に添加しても安定しており、白化等の現象を誘引しないことを示すものである。

5

表 7

	溶媒	測定温度 ℃	テスト時間 Hr	CO <sub>2</sub> 流量	溶液 pH (室温)	金属の 溶出量 ppm
実施例 8	純水	24	48	1.0L/min	4.0	0.05 >
比較例 7	純水	24	48	1.0L/min	4.51	13.6

#### 実施例 9 赤外線吸収能テスト

実施例 1-B および実施例 1-C で調製した  $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  についてそれぞれ KBr 錠剤法で IR の分析を行った結果、  
 10 図 20 および図 21 の結果を得た。これによると、 $1,600 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$  (波長  $10 \sim 14 \mu\text{m}$ ) 付近に IR の吸収帯が存在し、赤外線吸収剤として有用であることが明らかである。

#### 実施例 10 紫外～可視反射スペクトル測定

##### (i) サンプルの調製

##### 15 実施例 10-A

実施例 1-H で合成したサンプルの吸収スペクトルを図 22 に示す。

##### 実施例 10-B

実施例 1-J で合成したサンプルの吸収スペクトルを図 23 に示す。

##### 実施例 10-C

20 実施例 2-A で合成したサンプルの吸収スペクトルを図 24 に示す。

##### (ii) 試験方法

サンプル粉末を  $\phi 40 \times 2 \text{ mm}$  の円板状に成形したものをサンプルピースとして、分光光度計を用いて反射スペクトルを測定した。

##### (iii) 結果

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は200～380nmの紫外域に吸収帯を持っており、紫外線吸収剤として有用である。

#### 実施例11 示差熱分析テスト

- 5 実施例1-Bおよび実施例1-Cで調製した $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ について示差熱分析を行った結果、図26および図27の結果を得た。両サンプル共400℃以上まで熱的に安定である。

#### 実施例12 反応条件と粒子径との関係

- 本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造において、添加する水酸化アルカリの添加速度と硫酸塩の濃度比を変化させたときに、生成する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒子径をレーザー回折法により測定した結果を表8に示す。表8は、有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒子径は、生成反応時の水酸化アルカリと硫酸塩の濃度比に依存することを示す。

15 表8

処理条件 粒子径	反応初期の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{NaOH}$ 濃度比	オートクレーブ 処理の温度と時間
0.5 μm以下	0.14以上	95～250℃ 2.0～20.0Hr
0.5～1.0 μm	0.14以下	95～250℃ 2.0～20.0Hr
1.0～2.0 μm	0.125以下	95～250℃ 2.0～20.0Hr
2.0 μm以上	0.07以下	95～250℃ 2.0～20.0Hr

- 20 一方、添加する有機酸の種類、反応条件および反応モル比を変化させたときに、生成する有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の粒子形状をSEMにより観察した結果を表9に示す。表9は、生成する粒子の形状が、添加する有機酸の種類と量（有

機酸と硫酸アルミニウムのモル比：〔有機酸〕／〔硫酸アルミニウム〕）および反応温度に強く依存することを示している。

表中※1、※2および※3については反応条件が以下の様に異なる。

- ※1 モル比を  $1/4 \leq$  〔有機酸〕／〔硫酸アルミニウム〕 とし、  
5        150～200℃で加熱反応させる
- ※2 モル比を  $1/20 \leq$  〔有機酸〕／〔硫酸アルミニウム〕  $< 1/8$  とし、150～200℃で2時間加熱反応させる
- ※3 モル比を  $1/8 \leq$  〔有機酸〕／〔硫酸アルミニウム〕  $< 1/4$  とし、150～200℃で2時間加熱反応させる

表 9

一価イオン 有機酸	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
蓼酸	円盤状※ <sup>1</sup> / 一対状※ <sup>2</sup> / 六角板状※ <sup>3</sup>			
クエン酸	球状	球状	球状	直方体状
クエン酸塩	球状	球状	球状	直方体状
酒石酸	米粒状	米粒状	米粒状	直方体状
酒石酸塩	球状	球状	球状	直方体状
DL-リンゴ酸	球状	球状	球状	直方体状
没食子酸	球状	球状	球状	直方体状
DL-グリセリン酸	円柱状	円柱状	円柱状	直方体状
L-乳酸	直方体状	直方体状	直方体状	直方体状
蓼酸・酒石酸	球状	球状	球状	直方体状

## 実施例 13 光学特性評価

## (i) サンプルの調製

## 実施例 13-A

実施例 1-B で合成した有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化  
5 物粒子を低密度ポリエチレン (UF 240) 100 重量部あたり 0.1 重量部の配合比で混合後、押出機を用いて、約 180℃ で混練溶解し、ペレットを作製した。このペレットを用いて、Tダイ法により、約 200℃ で厚さ 100  $\mu$ m のフィルムを作製し、これをテストピースとした。

## 10 比較例 8

比較例 1 で合成したアルナイト型化合物粒子を実施例 13-A と同様に、低密度ポリエチレン (UF 240) 100 重量部あたり 0.1 重量部の配合比で混合後、押出機を用いて、約 180℃ で混練溶解し、  
15 ペレットを作製した。このペレットを用いて、Tダイ法により、約 200℃ で厚さ 100  $\mu$ m のフィルムを作製し、これをテストピースとした。

## 比較例 9

酸化チタン (ST-01 : 石原産業) を実施例 13-A と同様に、ただし低密度ポリエチレン (UF 240) 100 重量部あたり 0.2  
20 重量部の配合比で混合後、押出機を用いて、約 180℃ で混練溶解し、ペレットを作製した。このペレットを用いて、Tダイ法により、約 200℃ で厚さ 100  $\mu$ m のフィルムを作製し、これをテストピースとした。

## 比較例 10

25 何も配合しない低密度ポリエチレン (UF 240) を、押出機を用いて、約 180℃ で溶解し、ペレットを作製した。このペレットを用いて、Tダイ法により、約 200℃ で厚さ 100  $\mu$ m のフィルムを作製し、これをテストピースとした。



## (i i) 試験方法

ヘイズメーター (TC-H3DP : 日本電色) を用いて透過率とヘイズを測定した。

## (i i i) 結果

- 5 光透過スペクトルを図25に、全光線透過率とヘイズの測定結果を下記表10に示す。厚みの差による光学特性の違いは、L a m b e r t - B e e r の式を用いて補正し、100  $\mu$ m換算とした。表10から、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は、樹脂に添加しても透過率が高く、ヘイズも小さいので、特に透明な樹脂
- 10 の光学特性を損なわないことがわかる。

表 10

	実施例13-A	比較例8	比較例9	比較例10
厚み $\mu$ m	195	115	112	115
ヘイズ %	40.1	43.9	75.2	26.3
透過率	89	89.1	85.1	90
ヘイズ % (100 $\mu$ m 換算)	23.1	39.5	71.2	23.3

## 実施例 14 屈折率測定

## (i) サンプルの調製

## 15 実施例 14-A

実施例 1-B で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## 実施例 14-B

- 20 実施例 1-C で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## 実施例 14-C

実施例 1-E で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## 実施例 14-D

実施例 1-F で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## 実施例 14-E

- 5 実施例 1-O で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## 実施例 14-F

実施例 2-A で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## 10 比較例 11

比較例 1 で合成したサンプルにつき屈折率を測定した結果を表 11 に示す。

## (i i) 試験方法

別途後述する方法で行った。

## 15 (i i i) 結果

下記表 11 から、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子は含有する有機酸の種類等により屈折率を 1.49 ~ 1.55 の広い範囲で、添加する樹脂に応じて調節することが可能であり、特に透明性の要求される樹脂に対し有用である。

20

表 11

実施例	平均粒子径 $\mu\text{m}$	屈折率
14-A	0.40	1.52
14-B	1.36	1.49
14-C	2.44	1.52
14-D	0.61	1.52
14-E	3.05	1.55
14-F	0.55	1.55
比較例 11	1.64	1.52

### 実施例 15 成分分析

原子吸光分光光度計を用いて、本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の成分を分析した結果を下記表 12-1 および表 12-2 に示す。

#### 5 実施例 15-A

実施例 1-A で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-1 に示す。

#### 実施例 15-B

10 実施例 1-B で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-1 に示す。

#### 実施例 15-C

実施例 1-C で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-1 に示す。

#### 実施例 15-D

15 実施例 1-D で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-1 に示す。

#### 実施例 15-E

実施例 1-E で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-1 に示す。

#### 20 実施例 15-F

実施例 1-H で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-1 に示す。

#### 実施例 15-G

25 実施例 1-I で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-2 に示す。

#### 実施例 15-H

実施例 1-J で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-2 に示す。

## 実施例 15-I

実施例 1-K で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-2 に示す。

## 実施例 15-J

- 5 実施例 1-L で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-2 に示す。

## 実施例 15-K

実施例 1-Q で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-2 に示す。

## 10 実施例 15-L

実施例 1-R で合成したサンプルの成分分析結果を表 12-2 に示す。

表 12-1

実施例 含量(%)	15-A	15-B	15-C	15-D	15-E	15-F
$\text{Al}^{3+}$	18.99	16.66	18.11	18.88	20.79	20.01
$\text{SO}_4^{2-}$	46.81	44.03	46.35	44.96	48.37	45.74
$\text{Na}^+$	6.32	6.18	6.16	0.01	0.14	6.00
$\text{K}^+$	0.02	0.03	0.02	10.95	0.01	0.10
$\text{NH}_4^+$	4.10	—	—	—	—	—
$\text{OH}^-$	27.59	30.41	28.12	23.63	—	25.00
$\text{H}^+$	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	—	—	—	—	—	2.87
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	—	—	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$	0.24	2.69	1.20	1.52	0.24	0.24

表 1 2 - 2

実施例 含量(%)	15-G	15-H	15-I	15-J	15-K	15-L
$\text{Al}^{3+}$	19.49	19.67	19.06	18.55	21.11	19.31
$\text{SO}_4^{2-}$	45.00	43.84	46.61	43.09	49.81	49.70
$\text{Na}^+$	5.81	4.77	5.60	—	0.18	0.11
$\text{K}^+$	—	—	—	9.24	—	—
$\text{NH}_4^+$	—	—	—	—	—	4.26
$\text{OH}^-$	23.65	23.31	22.70	22.70	25.75	21.99
$\text{H}^+$	—	—	—	—	0.26	—
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	—	—	—	—	2.85	2.68
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	—	8.23	—	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$	—	—	3.83	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	5.83	—	—	6.34	—	—
$\text{H}_2\text{O}$	0.23	0.19	2.20	0.09	0.05	1.96

## 実施例 1 6 X線回折

本発明の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子  $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (実施例 1-F のサンプル)、 $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (実施例 1-A のサンプル)、 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (実施例 1-D のサンプル) および  $\text{HAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (実施例 1-E のサンプル)、 $\text{Na}_{1.11}\text{Al}_{2.98}(\text{SO}_4)_{1.96}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.201}(\text{OH})_{5.73} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  (実施例 1-G のサンプル) について X 線回折分析を行った結果、それぞれ図 28、図 29、図 30、図 31 および図 32 の X 線回折図を得た。これらは、本発明のあるナイト類化合物の X 線回折図は従来公知の合成アルミニウム塩水酸化物粒子とは異なるパターンおよび強度比を持つ、すなわち組成比が異なることを示している。

15

## 分析、テストの方法および装置の説明

分析、テストの方法および装置を以下に説明する。

## (1) 屈折率

方法：有機溶媒 5 ml に試料粉末 5 mg を添加して、超音波で 10 分

間に分散させ、透明部分を主プリズム面に薄膜状に広げて、屈折率を求めた。

装置：アッベ屈折計 1 T (A T A G O)

(2) S E M

- 5 方法：加速電圧 15 K V、作動距離 10 mm、倍率 2 千倍、1 万倍、2 万倍

装置：S-3000N (日立)

(3) 示差熱分析

- 方法：空気雰囲気 100 ml/min ; 参照試料  $\alpha$ -アルミナ ; 昇  
10 温速度 10 °C/min

装置：Thermal Analysis Station T A S  
100 ; TG8110 (理学)

(4) I R の分析

方法：K B r 錠剤法

- 15 装置：フーリエ変換赤外分光光度計 F T - 710 (H O R I B A)

(5) 粒子径および粒度分布の分析 (レーザー回折法による)

方法：0.2% のヘキサメタリン酸ナトリウムに試料粉末を添加し  
(濃度：W t 1%)、超音波で3分間分散させ、粒子径を測定した。

装置：L A - 910 (H O R I B A)

- 20 (6) 比表面積 B E T の分析

方法：3点法による

装置：N O V A 2000 高速比表面積/細孔分布測定装置 (ユアサ  
アイオニクス)

(7) X線回折の分析

- 25 方法：C u - K  $\alpha$ 、角度 ( $\theta$ ) : 5 ~ 65、ステップ : 0.02、ス  
キャンスピード : 4、管電圧 : 40 k V、管電流 : 20 m V。

装置：R I N T 2200 V X線回折システム (理学電機㈱製)

(8) 染料吸着テスト

方法：150mlの純水にサンプル2gと染料10mg入れ、十分に攪拌した上で、初期と15時間後の染料濃度分析を行う。

$$\text{吸着率} = (a - b) / a \times 100 (\%)$$

a：溶液の初期染料濃度

5        b：15時間吸着後の染料濃度

装置：HITACHI 150-20 Spectrophotometer  
およびData processor

(9) 酸素含量の分析

装置：JSM6300 SCANNING MICROSCOPE

10      (10) 悪臭ガス吸着テスト

アンモニア $\text{NH}_3$

標準ガス濃度 197 ppm

1Lを50ml純水に導入し、pHの検量線により、残存ガスを測定する。

15      トリメチルアミン  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

標準ガス濃度 198 ppm

導入量 1.0 ml

試料気化室温度 130℃

カラム Diglycero1 + TEP + KOH 15 + 15 + 2%

20      Chromosorb W 80/100 AW-DMCS 3.1  
m × 3.2 mm

カラム温度 60℃ (一定)

キャリアガス  $\text{N}_2$

流量 50 ml/min

25      圧力 130 kPa

検出器 FID

水素ガス圧 50 kPa

空気圧 50 kPa

検出器温度 130℃

i s o - 吉草酸  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$

標準ガス濃度 20.0 ppm

導入量 1.0 ml

5 試料気化室温度 250℃

カラム DB-WAX 30m×0.32mm

カラム温度 220℃ (一定)

キャリアガス He

流量 2.3 ml/min

10 圧力 50 kPa

検出器 FID

水素ガス圧 50 kPa

空気圧 50 kPa

検出器温度 250℃

15 (11) 樹脂伸び率の測定方法

方法：プラスチックの引張試験方法 (JIS-K7113) に準拠

装置：TENSILON/UTM-1-2500 および SS-207  
D-UA (TOYO BALDWIN CO., LTD)

(12) 吸水率の測定方法

20 方法：JIS-K6911 5.26.1の方法で吸水率を測定した。

装置：恒温恒湿槽 アドバンテック東洋 AGX-326

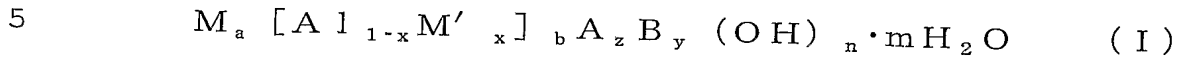
(13) 紫外～可視光反射率の測定

装置：分光光度計 150-20 (日立)



## 請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表わされる有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。



(ただし、式中Mは $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ および $H_3O^+$ なる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオン、 $M'$ は、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ および $Ti^{4+}$ なる群から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオン、Aは少なくとも1種の有機酸アニオン、Bは少なくとも1種の無機酸アニオンを表わし、式中a、b、m、n、x、yおよびzは、 $0.7 \leq a \leq 1.35$ 、 $2.7 \leq b \leq 3.3$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $4 \leq n \leq 7$ 、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $1.7 \leq y \leq 2.4$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.5$ とする。)

15 2. 上記 (I) 式で表わされ、式中aが、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ であることを特徴とする請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

20 3. 上記 (I) 式で表わされ、式中bが、 $2.8 \leq b \leq 3.2$ であることを特徴とする請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

25 4. 上記 (I) 式で表わされ、式中mが、 $0 \leq m \leq 2$ であることを特徴とする請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

5. 上記 (I) 式で表わされ、式中nが、 $5 \leq n \leq 6.5$ であることを特徴とする請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム

塩水酸化物粒子。

6. 上記 (I) 式で表わされ、式中  $x$  が、 $0 \leq x \leq 0.3$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム

5 塩水酸化物粒子。

7. 上記 (I) 式で表わされ、式中  $y$  が、 $1.8 \leq y \leq 2.2$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

10

8. 上記 (I) 式で表わされ、式中  $z$  が、 $0.01 \leq z \leq 0.4$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

15 9. 上記 (I) 式における有機酸アニオン (A) が、有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸に基づくアニオン群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

20 10. 上記 (I) 式における有機酸アニオン (A) が、炭素数 1 ~ 15 を有する有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸に基づくアニオン群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

25 11. 上記 (I) 式における無機酸アニオン (B) が、硫酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオンおよびケイ酸イオンなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

12. 上記 (I) 式における無機酸アニオン (B) が、硫酸イオン、あるいは硫酸イオンおよびリン酸イオンであることを特徴とする請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

5

13. レーザー回折法によって測定される、累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒子径をそれぞれ $D_{25}$ および $D_{75}$ として、 $1 < D_{75} / D_{25} < 1.8$ を満足することを特徴とする請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

10

14. 粒子の形状が粒状、一対状、直方体状、円盤状 (碁石状)、六角板状、米粒状または円柱状である請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

15. 15. 平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu m$ の範囲にある請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

16. 請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を $300^{\circ}C$ 以上 $1,000^{\circ}C$ 以下で焼成した焼成物。

20

17. Cu、Zn、Ni、Sn、Zr、FeおよびTiなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩の加水分解物を表面に担持してなる請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子。

25. 18. 高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル類、カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の表面処理剤により表面処理された請求項1に記載のアルナイト型化合物粒子。

19.  $\text{Al}^{3+}$  単独または  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Ti}^{4+}$  なる群（第1群）から選ばれる少なくとも1種の陽イオンの無機塩と  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  および  $\text{H}_3\text{O}^+$  なる群（第2群）から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩または硝酸塩を含む混合溶液に、第2群から選ばれた水酸化アルカリ溶液を添加して加熱反応させる際に、該加熱反応を有機酸または有機酸塩の存在下において行わせることを特徴とする有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

10

20. 前記の無機塩が硫酸アルミニウムである請求項19に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

21. 有機酸が、有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸もしくはこれらの塩から選ばれる少なくとも1種である請求項19に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

22. 有機酸が、炭素数1～15の有機カルボン酸または有機オキシカルボン酸もしくはこれらの塩から選ばれる少なくとも1種である請求項19に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

23. 無機酸塩が硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩およびケイ酸塩なる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項19に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製造方法。

24. 90～250℃において加熱反応させることを特徴とする請求項19に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子の製

造方法。

25. 請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする樹脂添加剤。

5

26. 請求項25に記載の樹脂添加剤を含む樹脂組成物。

27. 請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする吸着剤組成物。

10

28. 請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子を含むことを特徴とする染料担持体。

29. 請求項1に記載の有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物  
15 粒子を含むことを特徴とする紫外線吸収剤。

1 / 2 1

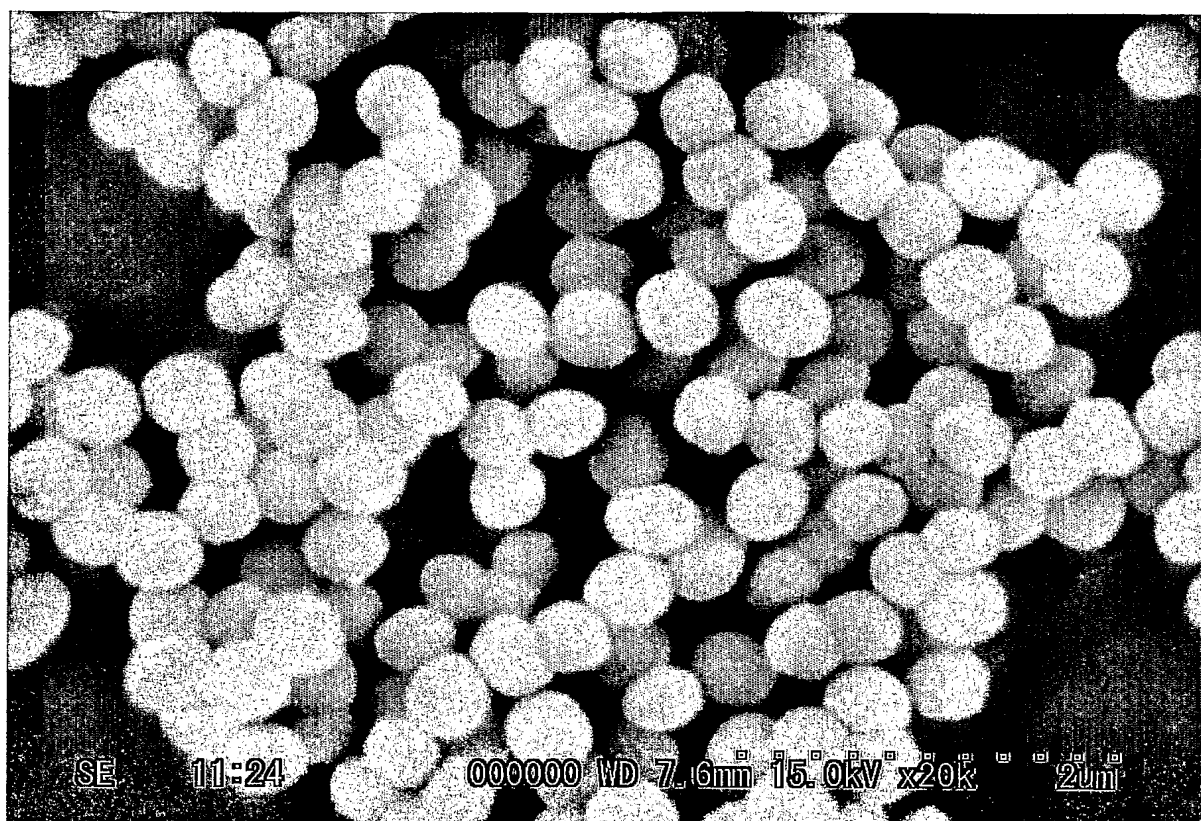


図-1

2um

2 / 2 1

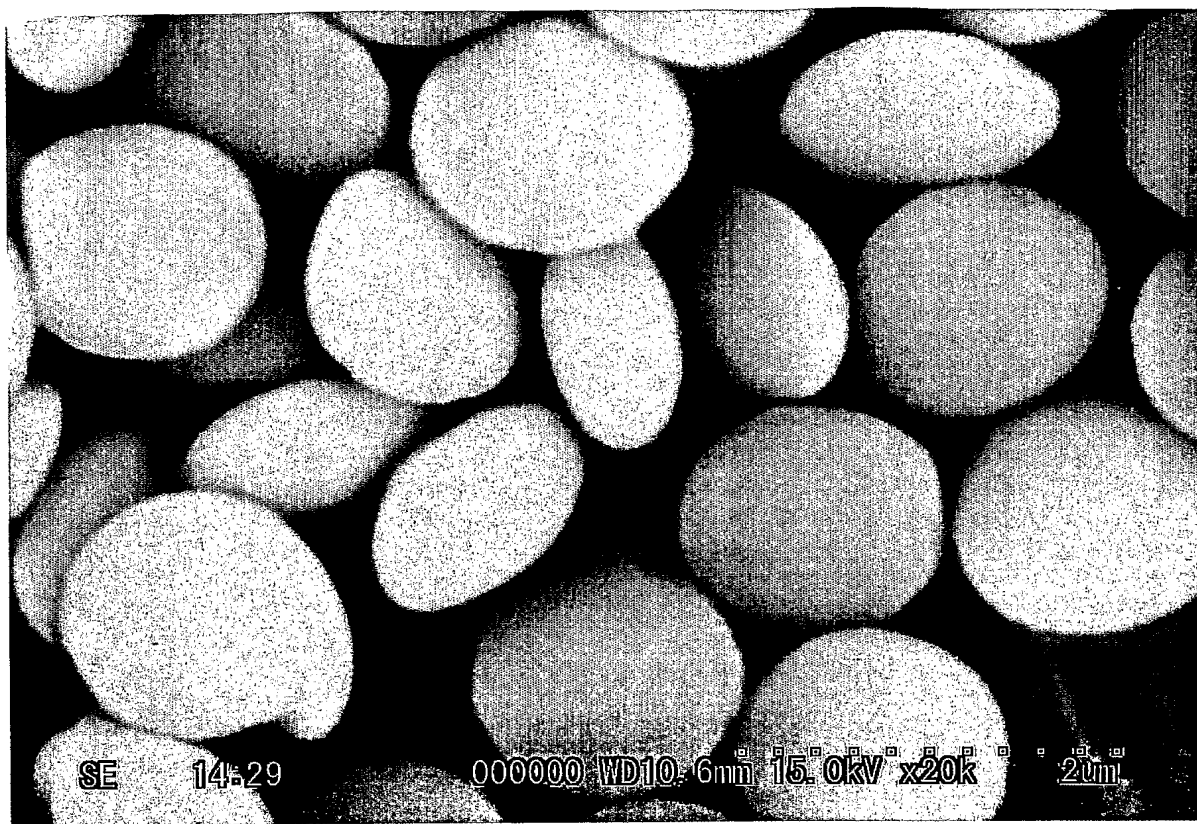


図-2

2um

3 / 2 1



図-3

2um



4 / 2 1

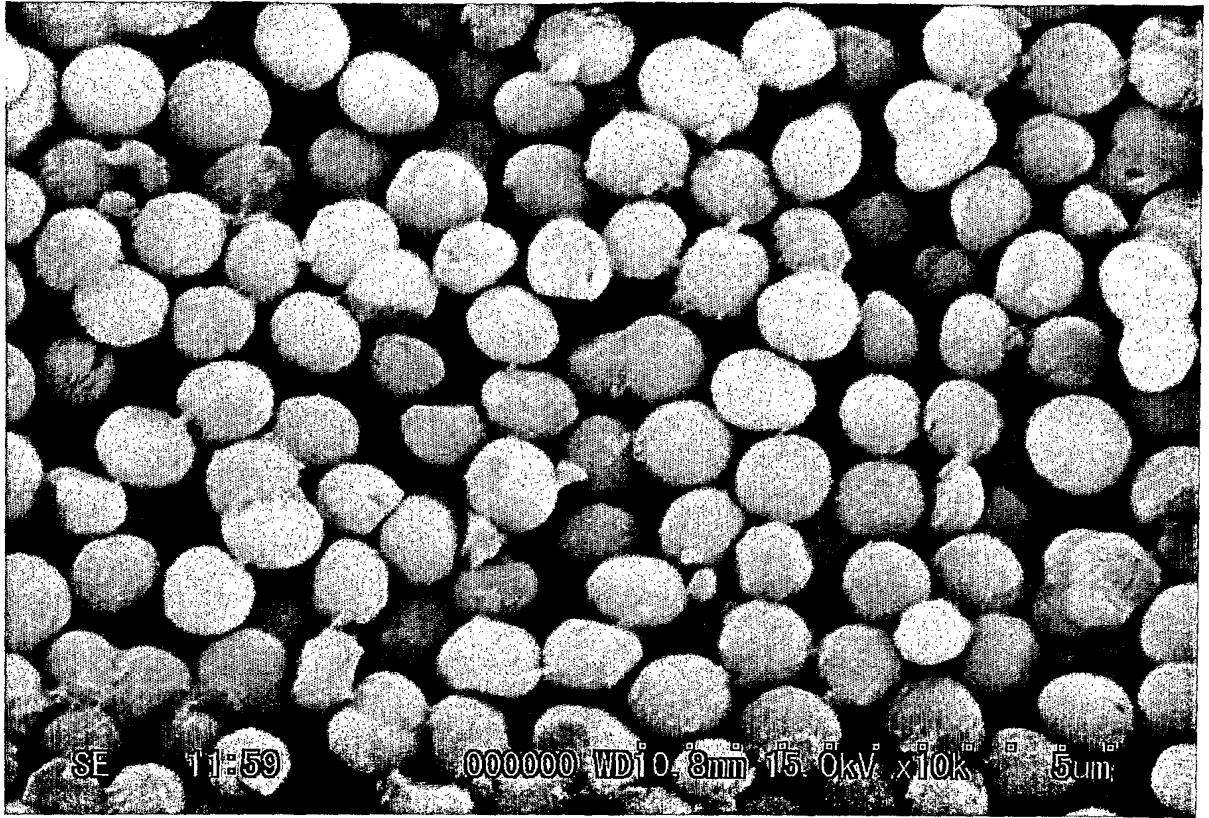


図-4

5um

5 / 21

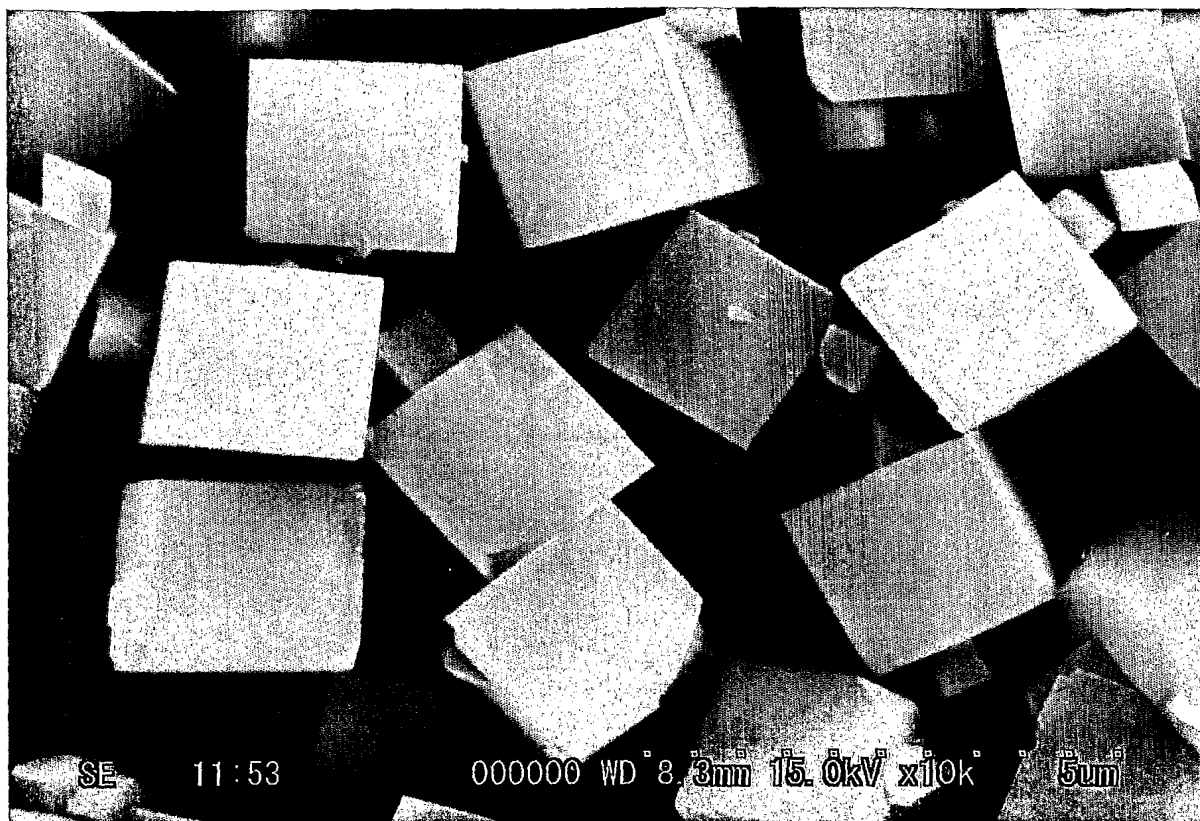


図-5

5um

6 / 21

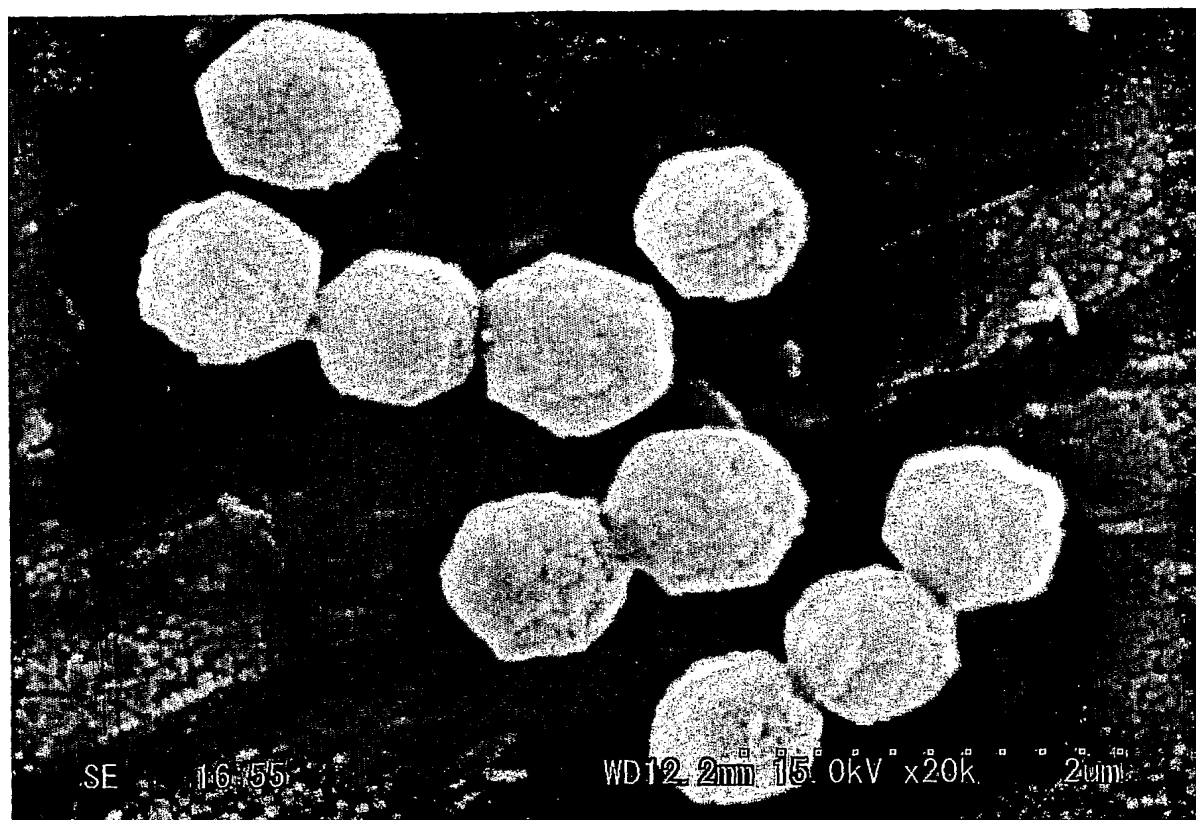


図-6

2um

7 / 2 1

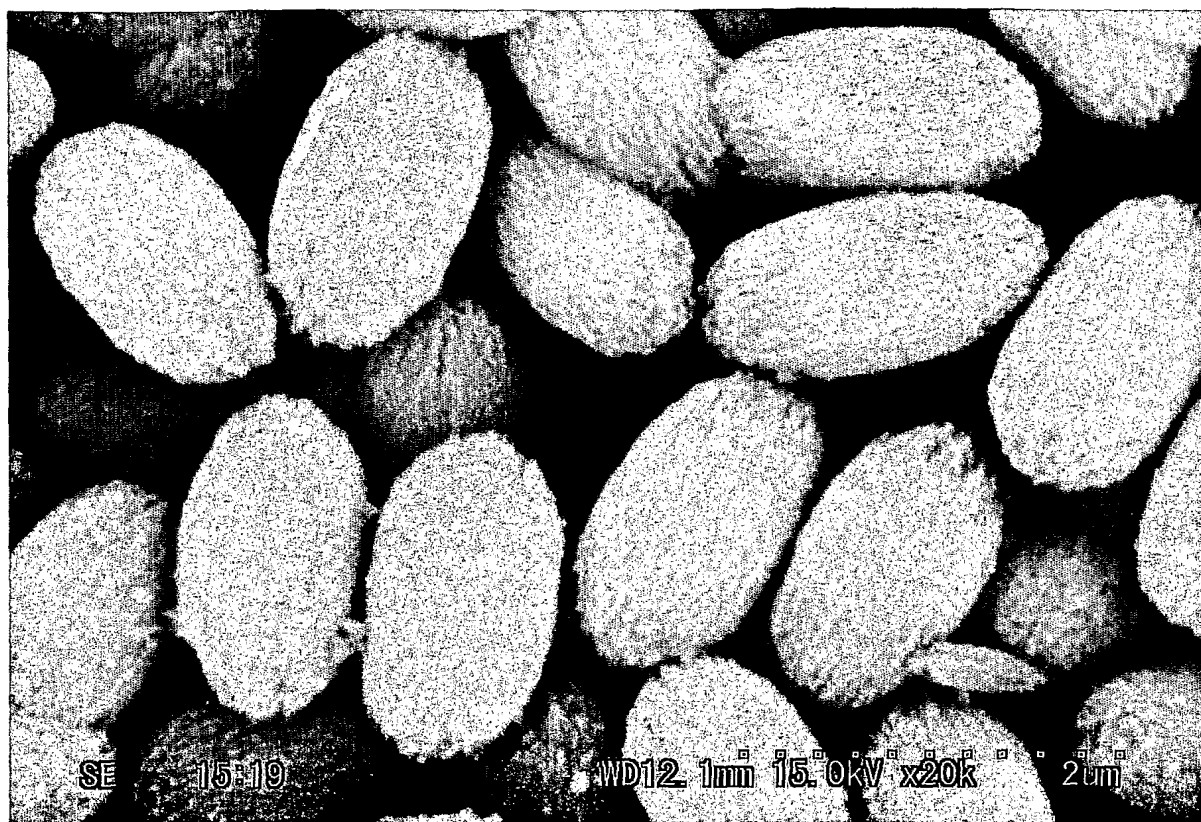
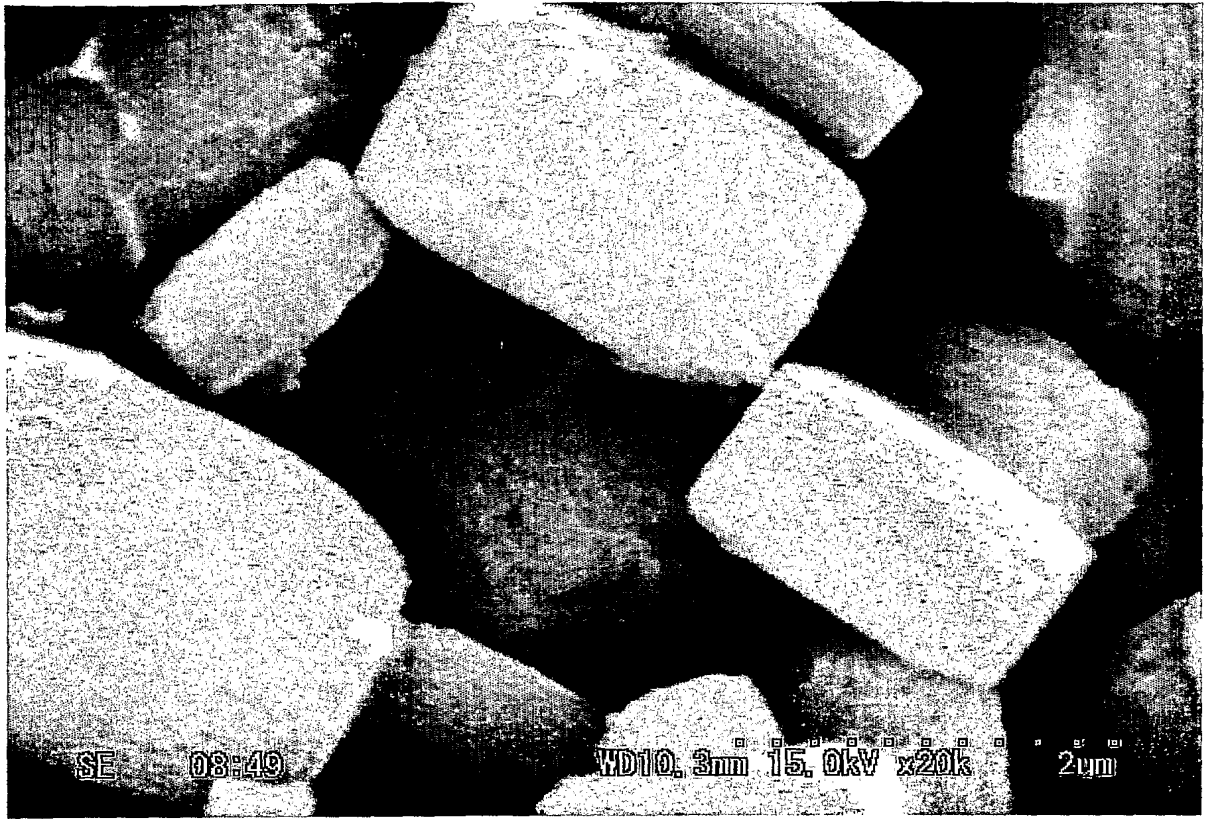


図-7

2um

8 / 21



☒-8

2um

9 / 21

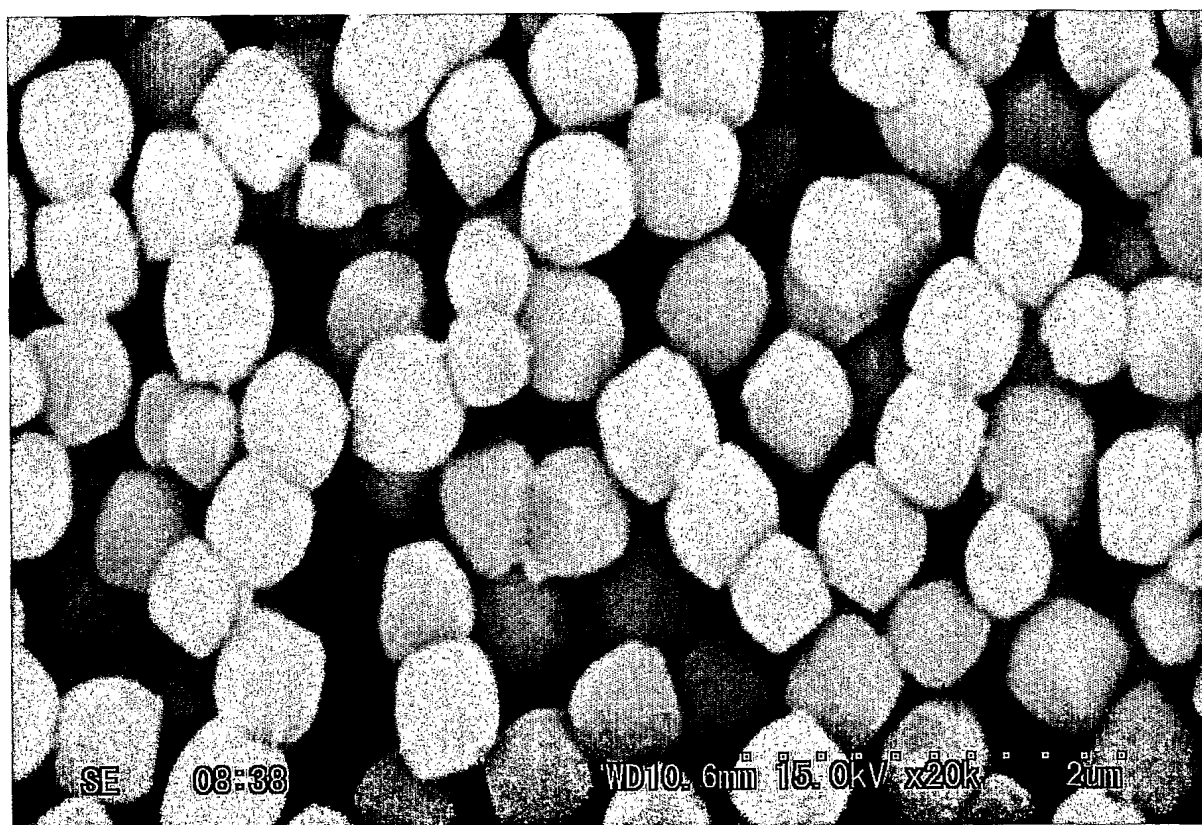


図-9

2um

10/21

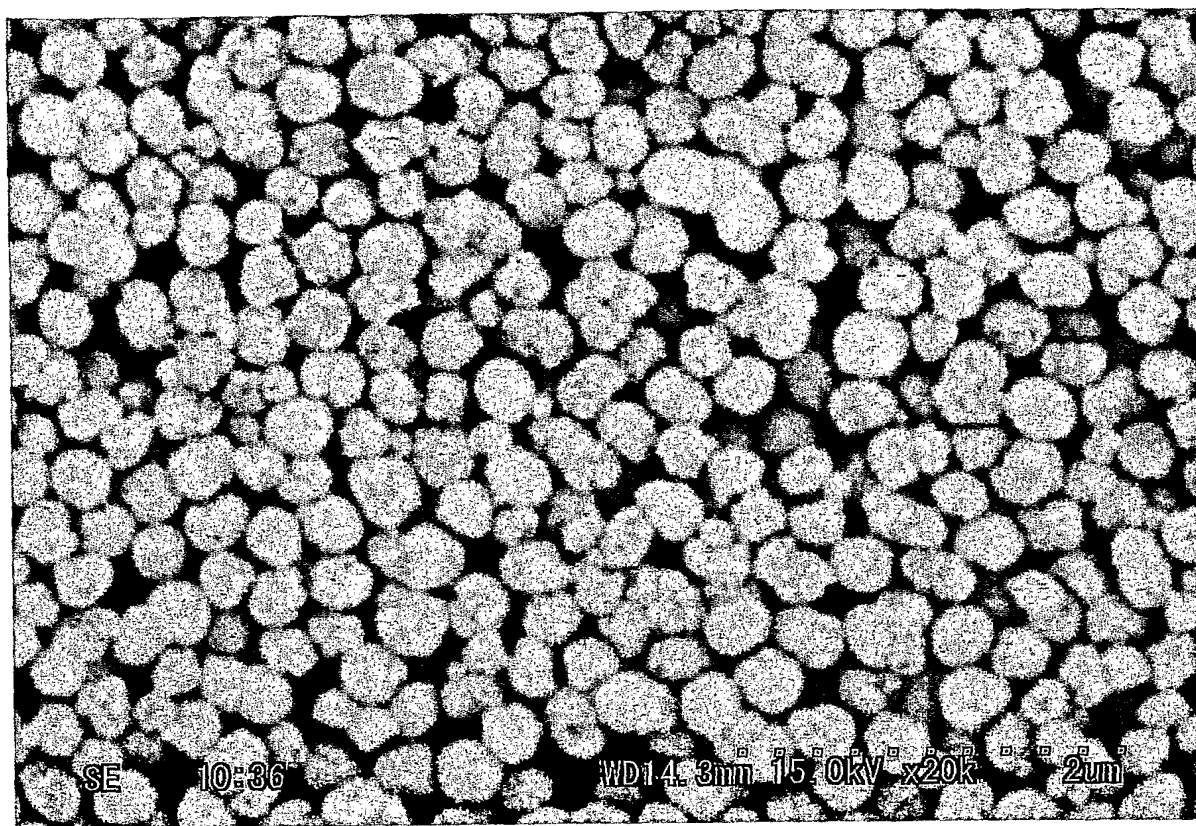


図-10

2um

11 / 21



図-11

2um



12/ 21

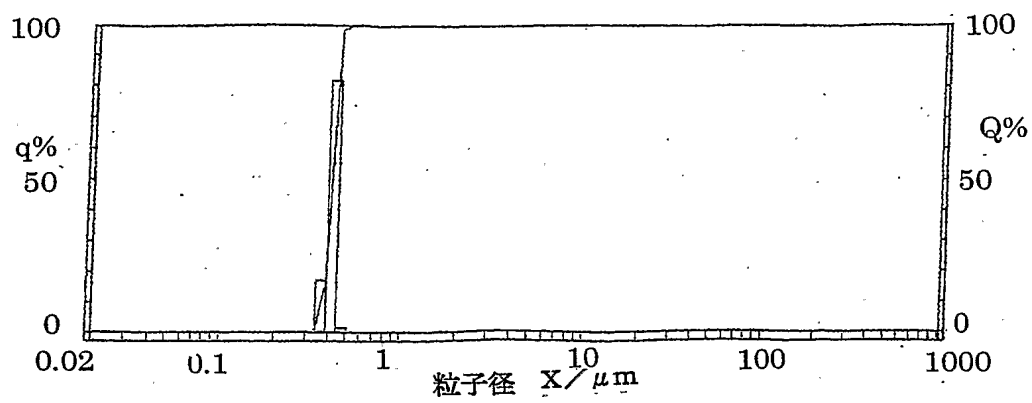


图 12

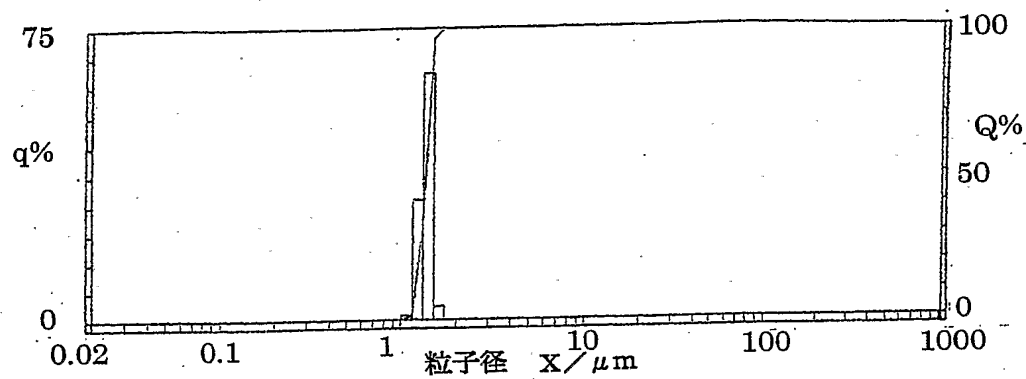


图 13

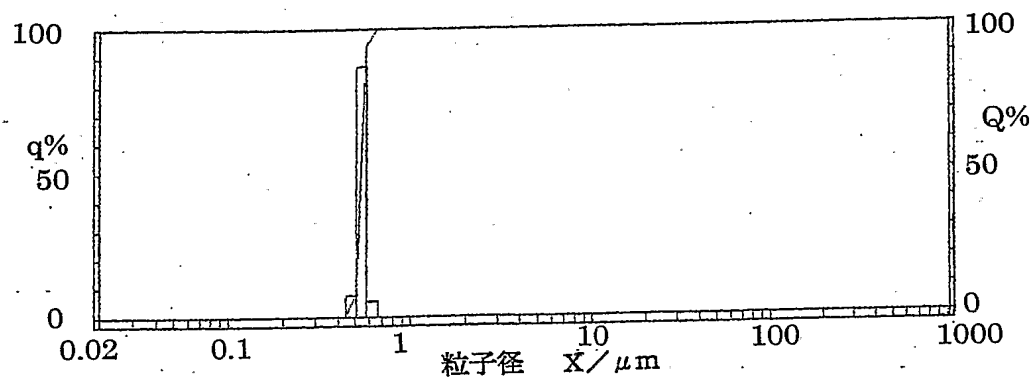


图 14

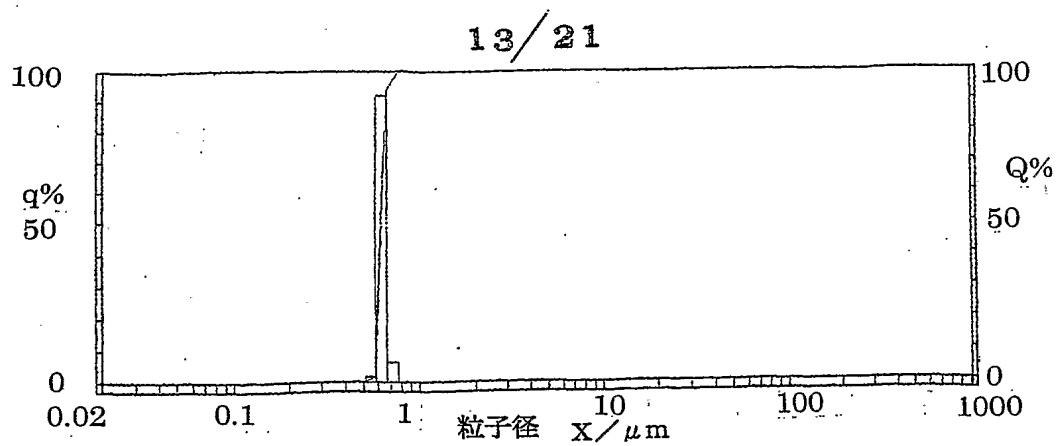


図 15

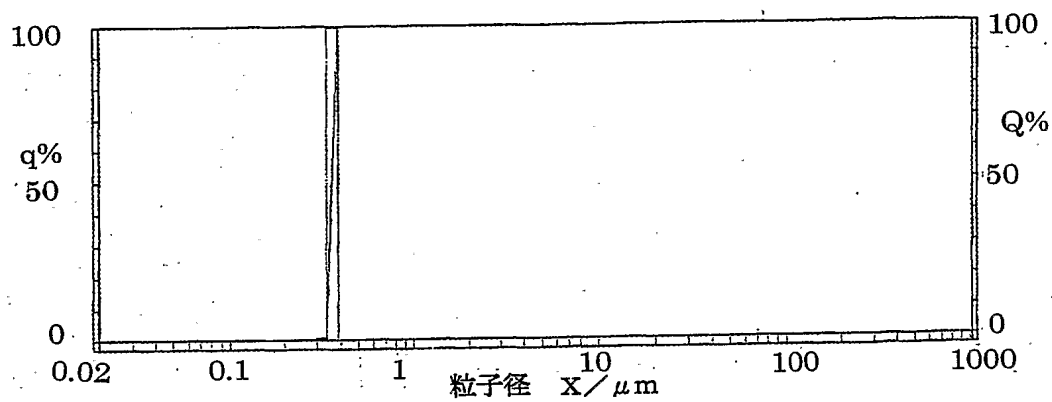


図 16

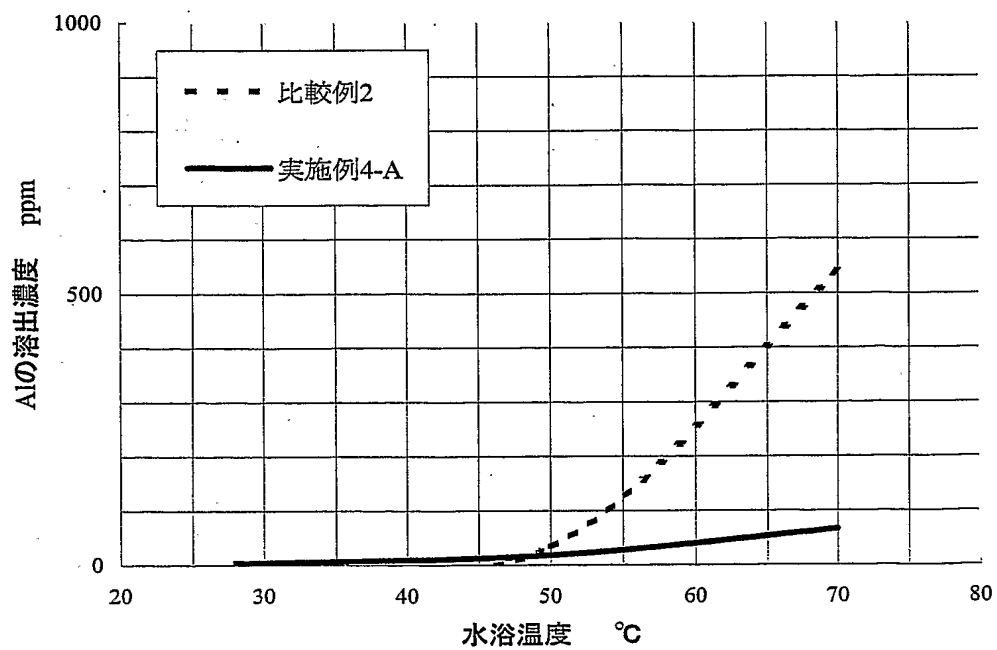


図 17

14 / 21

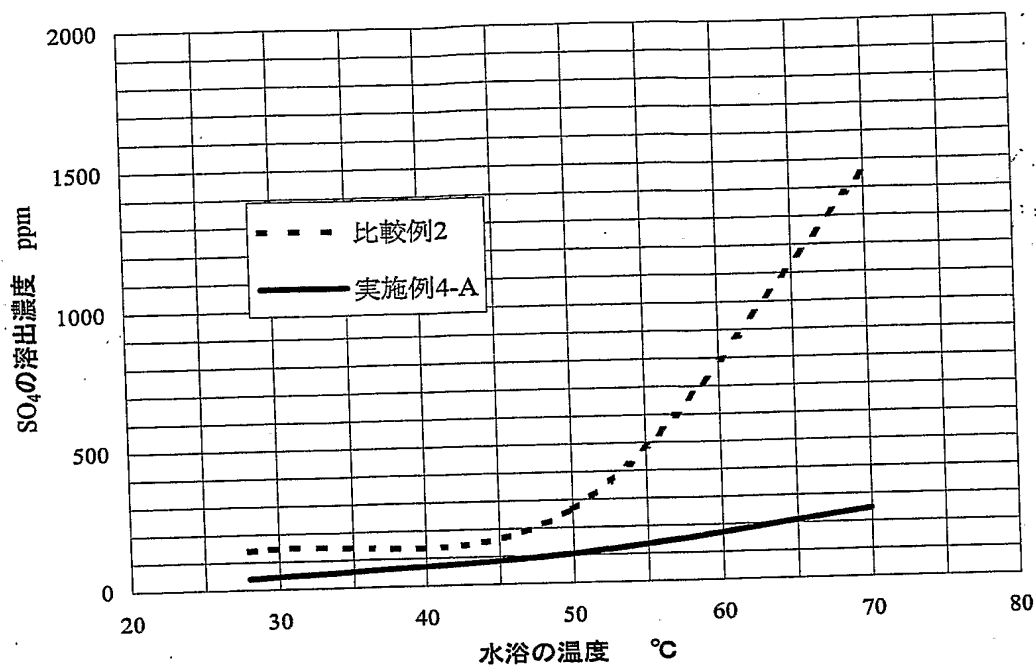


図18

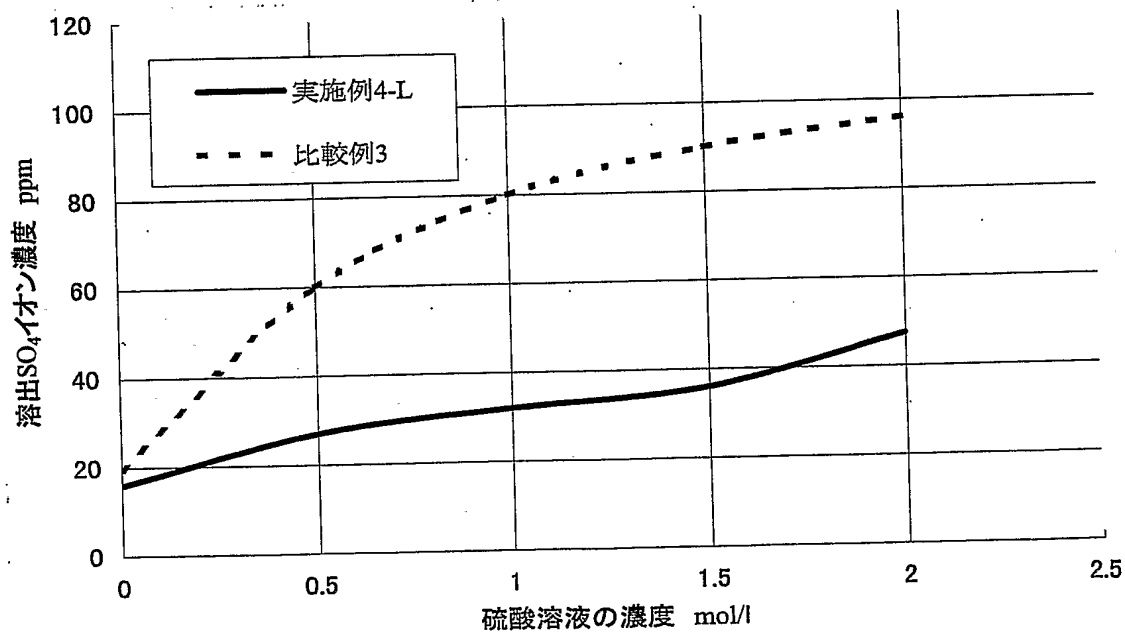


図19

15 / 21

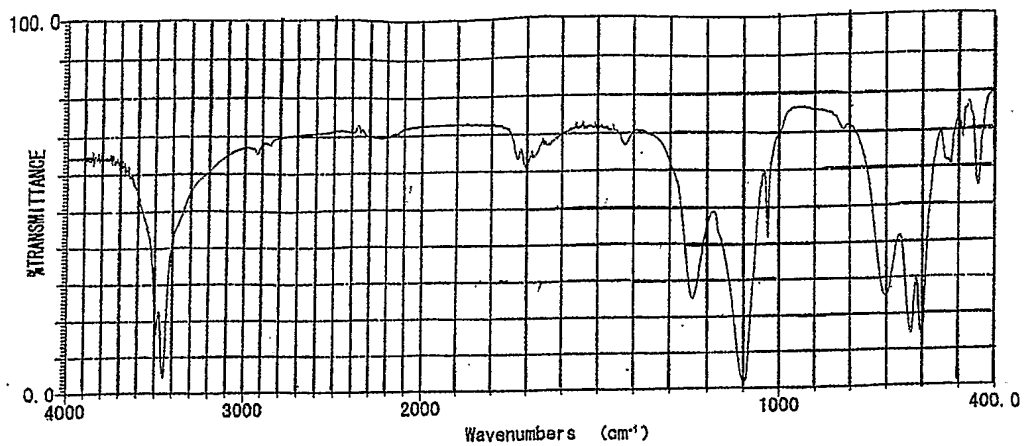


図 20

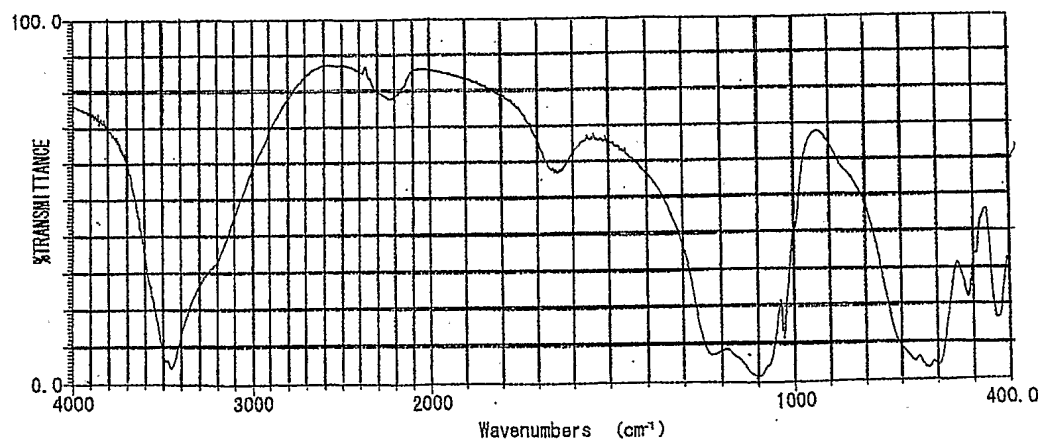


図 21

16 / 21



図 22

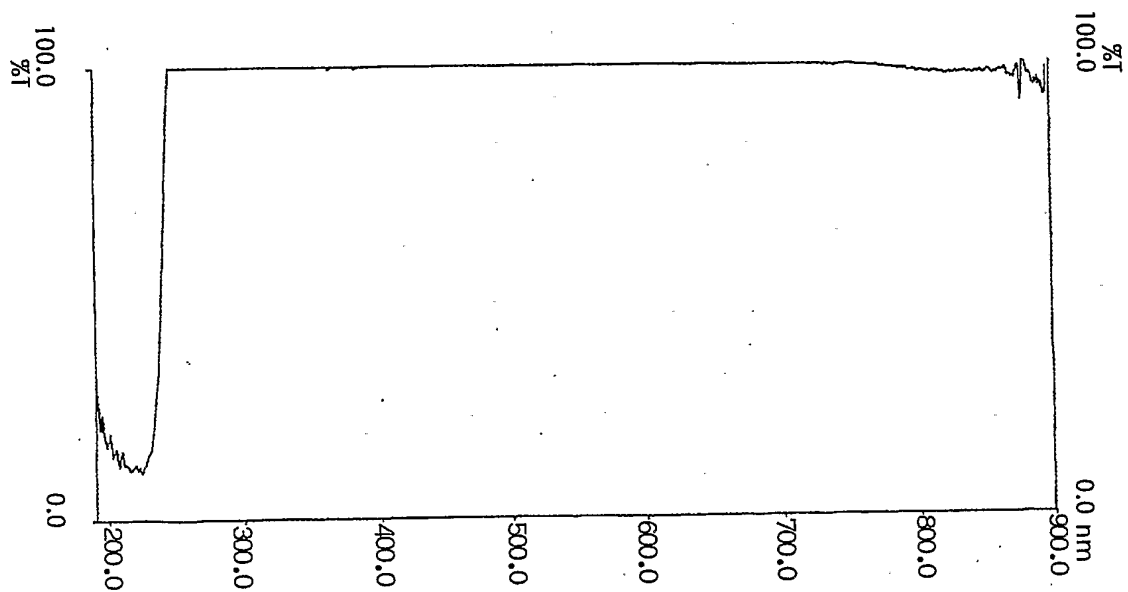


図 23

17 / 21

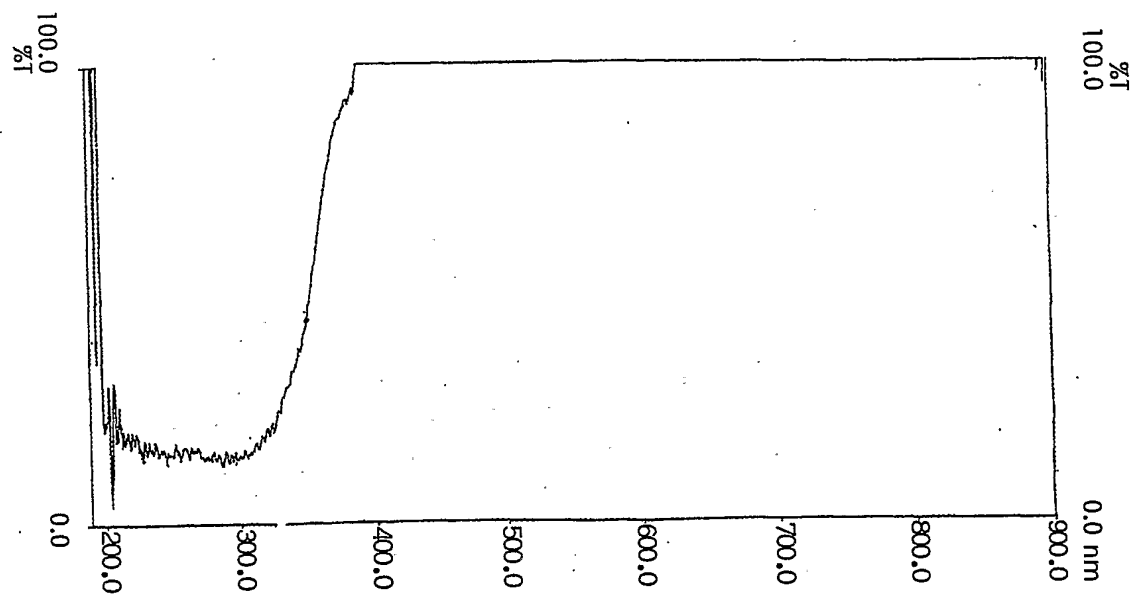


図 24

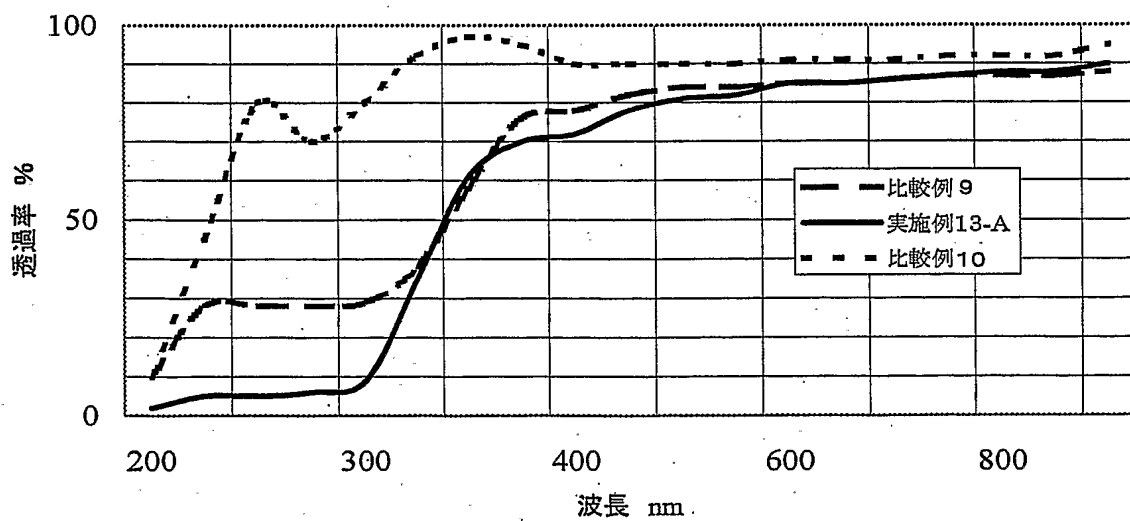
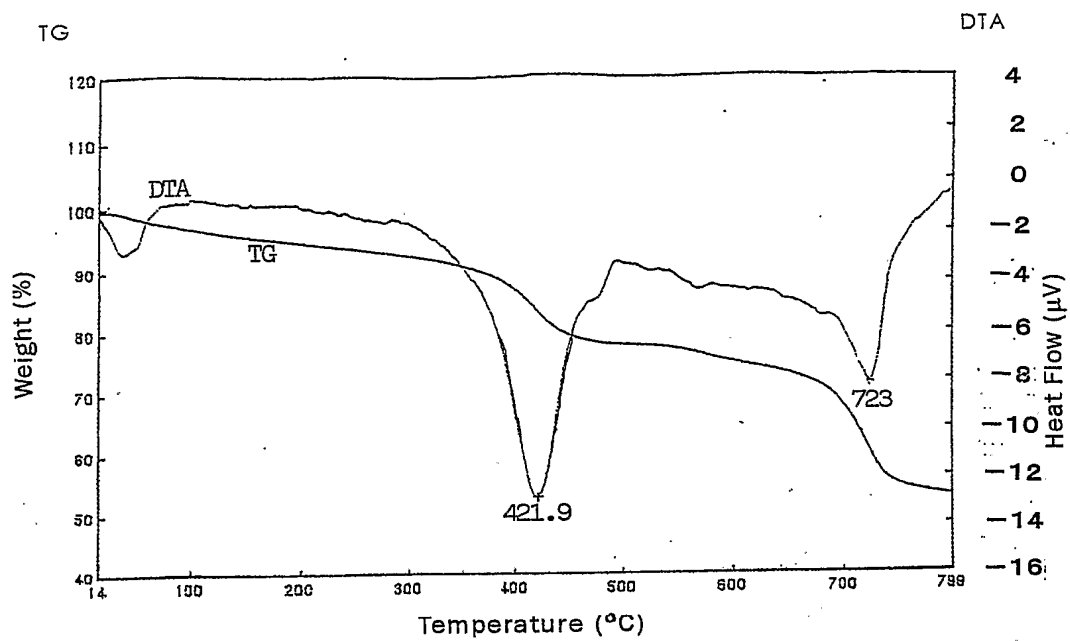
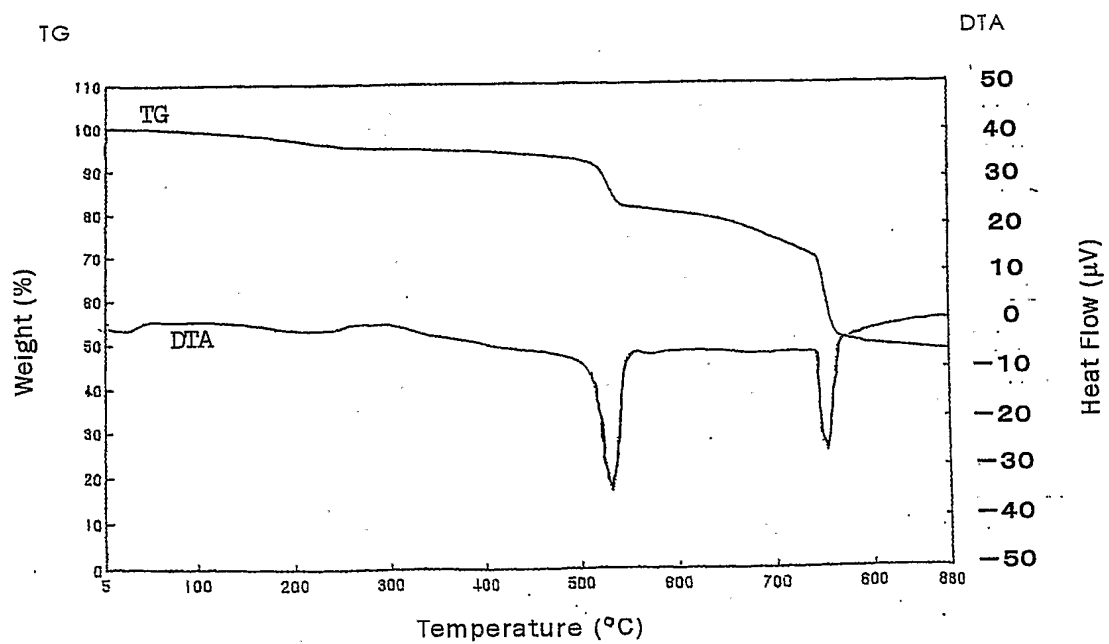


図 25

18 / 21



26



27

19/21

図 28

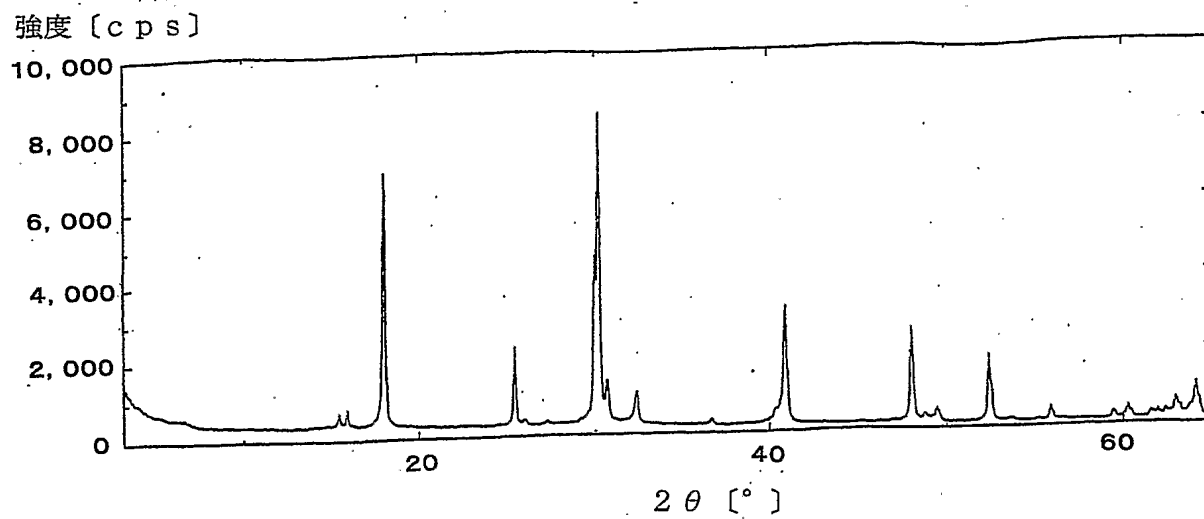
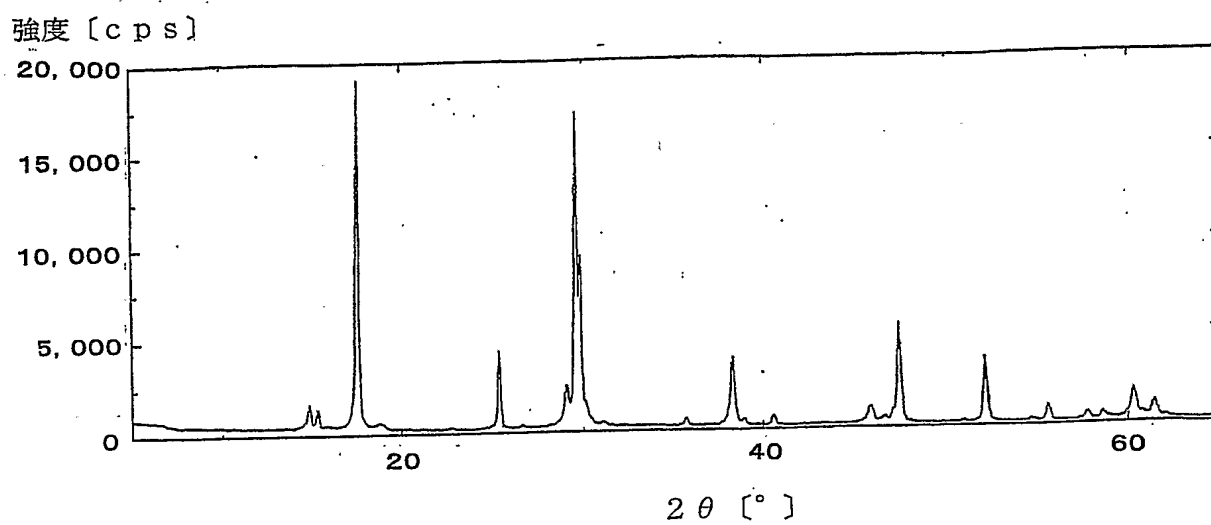


図 29





20/21

図 30

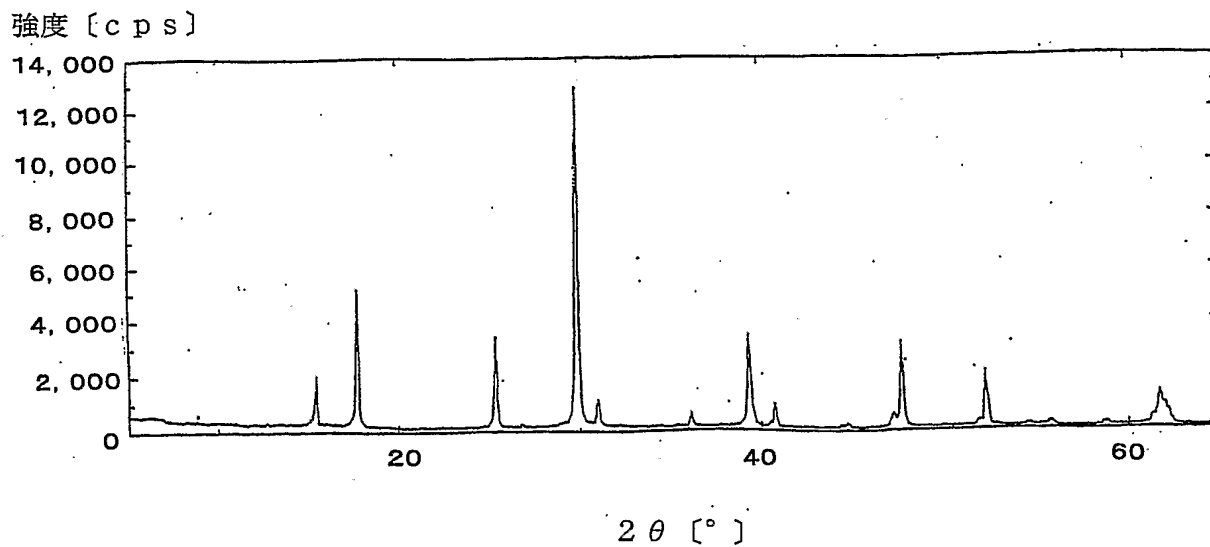
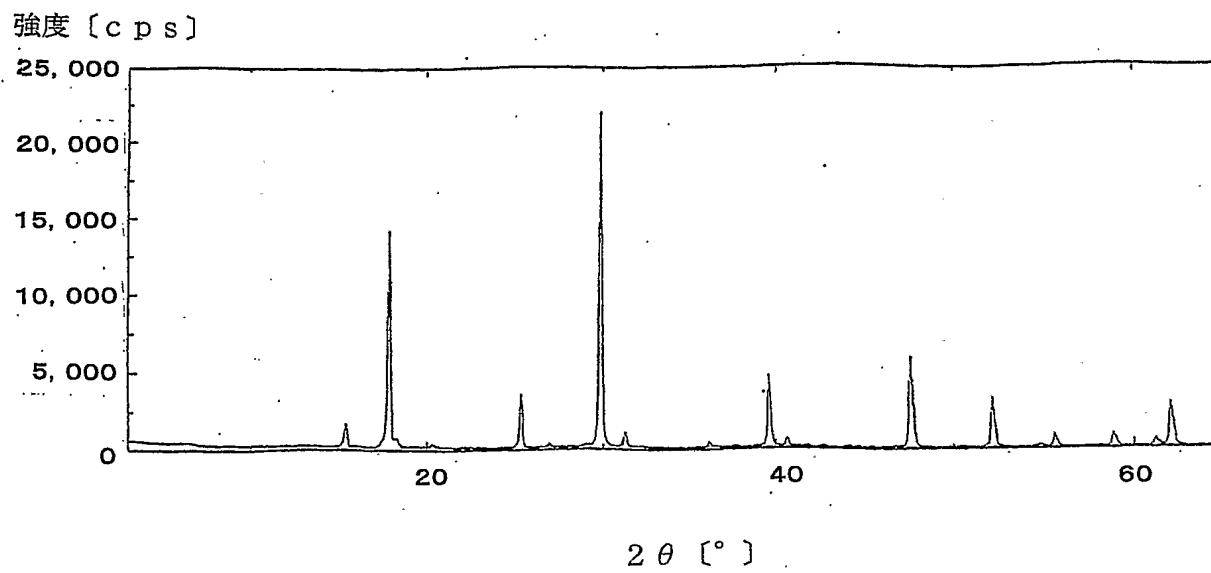


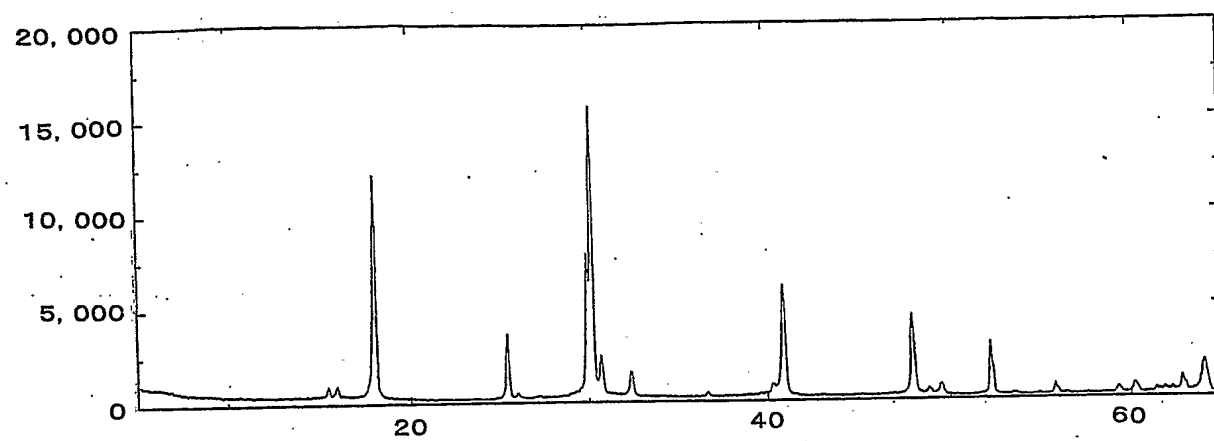
図 31



21/21

図 3 2

強度 [cps]



2θ [°]

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003831

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C55/07, 59/01, 59/08, 59/255, 59/265, 65/03, C09B67/02, C08K3/30, 9/00, C08L101/00, C09K3/00, B01J20/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C55/07, 59/01, 59/08, 59/255, 59/265, 65/03, C09B67/02, C08K3/30, 9/00, C08L101/00, C09K3/00, B01J20/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-273324 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Full text (Family: none)	1-15, 17-29
A	WO 01/004053 A1 (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 18 January, 2001 (18.01.01), Full text & EP 1112960 A1 & US 6706249 B	1-15, 17-29
A	JP 2000-7326 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Full text (Family: none)	1-15, 17-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-41076 A (Fuji Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Full text & EP 636580 A1 & US 5461082 A	1-15, 17-29

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003831

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 16  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
The fired product according to claim 16 is not specifically described with respect to its empirical formula and the example of the production and use thereof, and cannot be estimated to be used as a material having performance capabilities (continued to extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003831

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet (2)

(acid resistance, adsorptivity for a gas and a dye, an elongation of a resin, whitening and light transmittance) being the same as those described in examples. Accordingly, claim 16 is not fully supported by the specification.

<On the scope of the international search with respect to Claims 1 to 15, 17 to 29>

Aluminum salt hydroxide particles according to claim 1 and the like include a great number of such particles containing organic acid anions and inorganic acid anions having a size or properties different from those of a sulfate ion, an oxalate ion and the like (for example, an anion from a heterocyclic carboxylic acid, an anion from amino acid, an anion from tungstic acid and the like), but the specification has no specific description for an aluminum salt hydroxide particles except those wherein A is an oxalate ion and the like and B is a sulfate ion.

Further, in the technical field of an adsorbing agent, a filler and the like, an alunite having an anion from an organic acid is not known as a technical common sense to a person skilled in the art.

Still further, the crystallinity and the form of a crystal of a salt are affected by the size and properties (ionic property, hydrophilic or hydrophobic properties, and the like) of organic and inorganic anions, and it is natural that different anions provide different corresponding salts.

Accordingly, It cannot be considered that aluminum salt hydroxide particles except those wherein A is an oxalate ion and the like and B is a sulfate ion are produced as uniform particles in the same manner and have the same properties, as those particles described in examples.

Therefore, claim 1 and the like are not fully supported by the specification.

Since claims 1 to 15, 17 to 29 are not fully supported by the specification, the relation between the whole of claims 1 to 15, 17 to 29 and the prior art cannot be suitably judged.

As a result, the international search report has been prepared only with respect to "organic acid anion containing aluminum salt hydroxide particles represented by the general formula (1) wherein A is an oxalate ion and the like and B is a sulfate ion, a method for producing the same, and an agent and a composition using the same".

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C55/07, 59/01, 59/08, 59/255, 59/265, 65/03, C09B67/02, C08K3/30, 9/00, C08L101/00, C09K3/00, B01J20/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C55/07, 59/01, 59/08, 59/255, 59/265, 65/03, C09B67/02, C08K3/30, 9/00, C08L101/00, C09K3/00, B01J20/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-273324 A (協和化学工業株式会社) 1998. 10. 13 全文 (ファミリーなし)	1-15, 17-29
A	WO 01/004053 A1 (水澤化学工業株式会社) 2001. 01. 18 全文 & EP 1112960 A1 & US 6706249 B	1-15, 17-29
A	JP 2000-7326 A (水澤化学工業株式会社) 2000. 01. 11 全文 (ファミリーなし)	1-15, 17-29

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-41076 A (富士化学工業株式会社) 1996. 0 2. 13 全文 & EP 636580 A1 & US 54 61082 A	1-15, 1 7-29



## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ 16 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求の範囲16に記載の焼成物の具体的な組成式、製造例、使用例の記載はなく、また当該焼成物が実施例のものと同様の性能（耐酸性、ガス・染料吸着性、樹脂伸び率・白化、光透過性）を有するものとして使用できるとも推認できない。請求の範囲16は明細書により十分な裏付けがされているとはいえない。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(請求の範囲1-15、17-29の国際調査の範囲について)

請求の範囲1等のアルミニウム塩水酸化物粒子には、硫酸イオン、蓚酸イオン等とは大きさ、性質の異なる無数の有機酸・無機酸アニオンを有するもの（例えば、複素環カルボン酸のアニオン、アミノ酸のアニオン、タングステン酸のアニオン等）が包含されるが、明細書には、Aが蓚酸イオン等であり、Bが硫酸イオンであるもの以外のアルミニウム塩水酸化物粒子は具体的に記載されていない。

そして、吸着剤、充填剤等の技術分野において、有機酸アニオンを含有するアルナイト類化合物は当業者の技術常識として知られていたものでもない。

さらに、塩の結晶性・結晶形状は、有機・無機アニオンの大きさや性質（イオン性、親水・疎水性等）に影響されるし、これらアニオンが異なれば、それに対応する塩の物性も当然相違する。

とすると、Aが蓚酸イオン等であり、Bが硫酸イオンであるもの以外のアルミニウム塩水酸化物粒子が、実施例等のものと同様に均一粒子として製造でき、そして同様の性質を有するものとして使用できるとはいえない。

したがって、請求の範囲1等は明細書により十分な裏付けがされているとはいえない。

請求の範囲1-15、17-29は、明細書により十分な裏付けがされているとはいえないので、請求の範囲1-15、17-29全体につき先行技術との関連が適切に判断できない。

よって、国際調査報告は、請求の範囲1-15、17-29のうち、「Aが蓚酸イオン等であり、Bが硫酸イオンである一般式(I)で表される有機酸アニオン含有アルミニウム塩水酸化物粒子、その製造方法、及びそれを用いる剤・組成物」についてだけ作成した。